Über Adsorption und Kondensation von Wasserdampf an blanken Glasflächen.

Inaugural-Dissertation

zur

Erlangung der Doktorwürde

der

hohen philosophischen Fakultät

der

Vereinigten Friedrichs-Universität Halle-Wittenberg

vorgelegt von

Erich Mohr

aus Wittgendorf (Kreis Zeitz).

ACAD. LIBRARY HALL

Halle a. S.
Buchdruckerei von Heinrich John.
1911.

Referent: Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dorn.

Meiner lieben Mutter

und dem

Andenken meines Vaters.

Inhaltsverzeichnis.

Seite

I. Einleitung 7
II. Methode und Beschreibung des Apparates 8
III. Bestimmung von Oberfläche und Volumen
1. des Untersuchungsmaterials 10
2. des Apparates 16
IV. Ausführung der Versuche 18
1. Herstellung von luftfreiem Wasserdampf . . 18
2. Die Hauptversuche und ihre Berechnung . . 19
V. Die Ergebnisse 22
VI. Diskussion der Resultate 42
VII. Zusammenfassung 46

Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41544726_0110

I.

Einleitung.

Die Verdichtung von Gasen an der Oberfläche fester Körper ist oft Gegenstand umfangreicher Untersuchungen [1]) gewesen. Von den Dämpfen ist jedoch eigentlich nur die Adsorption von Wasserdampf bisher studiert worden. Eine Folge dieser Erscheinung sind auch die von Moser [2]) zuerst beobachteten Hauchbilder, deren Zustandekommen Waidele [3]) ganz richtig gedeutet hat. Von Warburg und Ihmori [4]) ist dann die durch Wasserdampf an der Oberfläche von Glas gebildete Haut näher untersucht worden, indem durch Wägung die Dicke der Wasserschicht bestimmt wurde. Zu erwähnen sind dann noch die zu derselben Zeit ungefähr angestellten Versuche von Müller-Erzbach [5]) über die Verdichtung von Wasserdampf an Tonerde, wo eine ziemlich starke Kondensation festzustellen war. Jedoch nähere Untersuchungen sind auf diesem Gebiete erst in der neuesten Zeit von Trouton angestellt worden. Bei den ersten Versuchen über die Kondensation von Wasserdampf an Wolle und Baumwolle [6]) wurden zwei Methoden angewandt. Zuerst wurde ein Stück des vorher getrockneten Materials der atmosphärischen Luft ausgesetzt und dann durch Wägung der kondensierte Wasserdampf bestimmt. Es zeigte sich, dass unter den verschiedensten Bedingungen von Feuchtigkeit und Temperatur das Gewicht des absorbierten Wassers nur abhing von der relativen Feuchtigkeit. Trouton fand ferner, dass für konstante Temperatur die Ab-

[1]) Ein ausführliches Literaturverzeichnis hierüber ist angegeben bei Mülfarth, Adsorption von Gasen an Glaspulver; Ann. d. Phys. (IV.) Bd. 3, pag. 328. 1900.

[2]) Ann. d. Phys. (II.) Bd. 56 und 57. 1842.

[3]) Ann. d. Phys. (II.) Bd. 59, pag. 255. 1843.

[4]) Ann. d. Phys. (III.) Bd. 27, pag. 481. 1886.

[5]) Ann. d. Phys. (III.) Bd. 28, pag. 684. 1886.

[6]) Proc. Roy. Soc. (A) vol. 77, pag. 292. 1906.

hängigkeit des absorbierten Wassers von dem Dampfdruck durch eine Parabel darzustellen war, wenn die Substanz nicht vollständig ausgetrocknet wurde. Dasselbe Resultat wurde bei Anwendung der zweiten Methode gefunden, als die Versuche nicht mehr in der freien Luft, sondern in einem geschlossenen Raume angestellt wurden. Jetzt wurden der getrockneten Substanz abgemessene Wassermengen nach und nach zugeführt und der zugehörige Dampfdruck bestimmt. In derselben Weise untersuchte darauf Trouton die Kondensation von Wasserdampf an Glaswolle [1]), dabei erhielt er aber wesentlich andere Ergebnisse: Der Druck stieg anfangs mit der absorbierten Wassermenge ungefähr bis zum halben Sättigungsdruck, nahm dann aber bei weiterer Wasserzuführung ab. War dann ein gewisses Minimum erreicht, begann der Dampfdruck wieder zu steigen bis die Substanz gesättigt war. Es war daher von Interesse, die besonders starke Kondensation des Wasserdampfes an der Oberfläche des Glases bei halbem Sättigungsdruck näher zu untersuchen. Auf freundliche Anregung und mit gütiger Unterstützung des Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dorn unternahm ich es deshalb, im hiesigen physikalischen Institut die letzten Versuche von Trouton zu wiederholen, dabei aber vor allen Dingen quantitativ die Kondensation von Wasserdampf an Glasflächen, d. h. die Beziehung der absorbierten Menge zur Oberflächengrösse, zu bestimmen.

II.

Methode und Beschreibung des Apparates.

Die Methode, nach der die Untersuchung durchgeführt wurde, ist im wesentlichen dieselbe, die Trouton bei seinen Versuchen angewandt hat. Das in einem Gefäss eingeschlossene Untersuchungsmaterial wird vollständig im Vakuum getrocknet, danach werden nach und nach bekannte Wassermengen der Substanz zugeführt. Ist dann das Wasser vollständig in Dampf übergegangen und Gleichgewicht hergestellt, so wird der Druck nach jeder Wassereinführung beobachtet. Zur quantitativen Be-

[1]) Proc. Roy. Soc. (A) vol. 79, pag. 383. 1907.

stimmung der Kondensation des Wasserdampfes an Glas muss dann noch die Oberfläche des Untersuchungsmaterials und das Volumen des Apparates bekannt sein. Man erhält nämlich den Betrag des auf der Oberfläche der Substanz kondensierten Wasserdampfes, wenn man von der dem Glas zugeführten Wassermenge das Gewicht des im Apparat noch freien Dampfes subtrahiert.

Auch der von mir benutzte Apparat ist in ähnlicher Weise zusammengesetzt, wie Trouton [1]) angegeben hat. Ein ungefähr 30 cm langes, zylinderförmiges Gefäss A [2]) von 2 cm Durchmesser, das unten geschlossen und oben mit einem Glasschliff mit Quecksilberdichtung versehen ist, enthält das Untersuchungsmaterial. A wird an Röhre R_1 angesetzt und steht durch diese in Verbindung mit der Kapillare K, die durch die Hähne H_1 und H_2 für sich abgeschlossen und mit einer konstanten Wassermenge angefüllt werden kann. Letztere wird durch Hahn H_2 aus der Röhre Q eingeführt, in der das Wasser über Quecksilber steht, wodurch das Eintreten von äusserer Luft verhindert wird. Eine seitliche Ansatzröhre von R_1 führt zum Manometer M, das zur Ablesung der Dampfdrucke dient. Da letztere bei Zimmertemperatur höchstens 20 mm betragen können, wurde ein sog. geschlossenes Manometer gewählt. Ein solches hat aber auch noch ausserdem den grossen Vorteil, dass bei den Druckablesungen der Barometerstand nicht berücksichtigt zu werden braucht. Der innere Durchmesser der beiden Manometerschenkel betrug bei S_1 und S_2 13 mm, die Quecksilberkuppen sind bei einer derartigen Röhrenweite ziemlich flach und ermöglichen eine gute Einstellung. Ein Glasschliff mit Quecksilberdichtung erleichtert hier ebenfalls das Ansetzen des Manometers an den Apparat bezw. Entfernen von demselben. Ein anderes Ansatzrohr von R_1, das T-Stück zwischen den Hähnen h_1 und h_3, stellt einmal die Verbindung her von R_1 mit Ballon B, der oberhalb durch Hahn h_2 abgeschlossen werden kann, anderseits führt R_2 zu der mit Phosphorpentoxyd gefüllten Trockenröhre P und zur Quecksilberluftpumpe. Das andere T-Stück R_3 gehört schon zur Quecksilberluftpumpe, ebenso Hahn h_4. Durch Öffnen von Hahn h_5 konnte ein durch zwei Schwefelsäureflaschen und Trockenrohr

[1]) Proc. Roy. Soc. (A) vol. 79, pag. 383. 1907.

[2]) cf. Tafel 1.

geleiteter Luftstrom eintreten, durch den das ganze Röhrensystem getrocknet werden konnte.

III.

1. Bestimmung von Oberfläche und Volumen des Untersuchungsmaterials.

Da es auf eine quantitative Bestimmung der Wasserdampfkondensation an Glasflächen ankam, so musste zunächst die Oberfläche der absorbierenden Substanz bekannt sein. Um nun eine möglichst grosse Oberfläche zu erhalten, wurde das zu untersuchende Glas in Gestalt von feingesponnenen Fäden verwendet, deren sich zum ersten Male Kayser [1]) bediente. Diese Glasfäden waren sehr regelmässig zylindrisch gezogen, auf diese Weise war es möglich, die Oberfläche derselben und ihr Volumen nach derjenigen Methode zu bestimmen, die von Bunsen [2]) angegeben und bei seinen Versuchen über die Adsorption von Kohlensäure an Glasflächen benutzt, dann später von Krause [3]) bei den Untersuchungen über denselben Gegenstand angewandt wurde. Die feingesponnenen Fäden, die aus verschiedenen Glassorten hergestellt, und an denen vorstehende Untersuchungen angestellt wurden, waren bezogen aus der Glasfabrik von Carl Zitzmann in Lauscha (Thüringen).

Um nun zunächst

a) das spezifische Gewicht der Glassorten

zu bestimmen, wurde ein Wägegläschen von bekanntem Gewicht mit 10 bis 15 gr Glasfäden gefüllt, an einem feinen Messingdraht aufgehängt und so einige Tage unter dem Rezipienten einer Luftpumpe, unter dem sich ausserdem noch Phosphorpentoxyd befand,

[1]) Ann. d. Phys. (III.) Bd. 14, pag. 450. 1881.

[2]) Ann. d. Phys. (III.) Bd. 20, pag. 545. 1883.

[3]) Krause, Inaug.-Diss. Halle 1888 und Ann. d. Phys. (III.) Bd. 36, pag. 923. 1889.

getrocknet. Nachdem das Wägegläschen mit seinem Inhalt und dem Messingdraht in Luft gewogen war, wurde es in ein Becherglas gebracht, das mit abgekochtem, destilliertem Wasser gefüllt war. Das letztere wurde dann durch die Flamme eines Bunsenbrenners erhitzt und so lange im Sieden erhalten, bis alle Luftteilchen, die an den Glasfäden oder der Wandung des Wägegläschens hafteten, vollständig beseitigt waren. Die nach Abkühlung vollzogene Wägung unter Wasser von gemessener Temperatur geschah so, dass das Wägegläschen mit den Fäden immer bis zu einer bestimmten Marke am Messingdraht eintauchte. In gleicher Weise war vorher bei einer bestimmten Wassertemperatur der Gewichtsverlust des Wägegläschens mit Draht allein ermittelt worden. Wurden die Wägungen der Fäden unter Wasser bei verschiedenen Temperaturen ausgeführt, so berücksichtigte ich bei dem Auftrieb des Wägegläschens die Korrektion wegen Temperaturschwankungen [1]). Es wurden in der eben beschriebenen Weise immer mehrere Bestimmungen des spezifischen Gewichts von den Glassorten gemacht. Davon mögen hier gleich die Ergebnisse folgen. Als spezifisches Gewicht wurde gefunden von den Fäden aus

Gehlberger Glas: $s_G = 2{,}4608 \pm 0{,}0008.$
Thüringer Glas I: $s_{T_1} = 2{,}4397 \pm 0{,}0035.$
Thüringer Glas II: $s_{T_2} = 2{,}4640 \pm 0{,}0001.$

b) Die mittleren Durchmesser der Glasfäden.

Das Ausmessen der Dicke der Fäden geschah mit Hilfe eines Zeiss'schen Mikroskops. Das Okular-Mikrometer desselben enthielt eine in 50 Teile geteilte 0,1 mm-Skala. Dabei ergab sich durch Vergleichung mit einem anderen Masstab als Wert eines Mikrometer-Skalenteiles $a = 0{,}006837$ mm. Von den Glasfäden, die mehrere Meter lang waren, wurden meistens aus der Mitte derselben 1 bis 2 cm lange Stäbchen herausgeschnitten, dieselben auf einer Glasplatte ausgebreitet, angenähert parallel zu einander gelegt und dann durch langsames Verschieben der Platte in das Gesichtsfeld des Mikroskops gebracht. Wenn dann die Teilstriche des Mikrometers durch Drehung des Okulars mit

[1]) Kohlrausch, Lehrb. d. prakt. Physik, pag. 76. 1905.

jedem einzelnen Faden parallel eingestellt waren, wurde an beiden Seiten die Teilung abgelesen. Aus der Differenz der Teilstriche ergibt sich dann unmittelbar der Durchmesser jedes einzelnen Fadens in Skalenteilen. Auf diese Weise wurden von jeder Glassorte die Durchmesser von 2000 Fäden bestimmt. Betrachtete man die Fäden unter dem Mikroskop etwas näher, so zeigten dieselben meistens eine schöne glatte Oberfläche. Auch wurde durch Messen der Durchmesser an verschiedenen Stellen festgestellt, dass die Fäden ziemlich regelmässig stark waren. Deshalb erwies sich das Ausmessen der Fäden nur an einer einzigen Stelle als völlig hinreichend, um einen annähernd genauen Wert des mittleren Durchmessers der Glasfäden zu bekommen. In der folgenden Tabelle sind die Mittel aus Durchmessern von je 100 nach einander gemessenen Fäden zusammengestellt. Die drei Kolumnen der Tabelle 1 enthalten die in Mikrometer-Skalenteilen gemessenen Werte von jeder Glassorte. d ist das Mittel der Durchmesser von je einem Tausend Glasfäden, erst in Mikrometer-Skalenteilen angegeben, dann in Millimeter umgerechnet, wobei der oben gefundene Wert für einen Skalenteil, a = 0,006837 mm, benutzt wurde.

Tab. 1.

Gehlberger Glas		Thüringer Glas I.		Thüringer Glas II.	
1. Tausend	2. Tausend	1. Tausend	2. Tausend	1. Tausend	2. Tausend
4,646	4,850	3,545	3,634	3,580	3,559
4,464	4,704	3,568	3,699	3,512	3,687
4,612	4,490	3,556	3,626	3,642	3,596
4,697	4,577	3,577	3,440	3,723	3,724
4,545	4,536	3,746	3,548	3,626	3,627
4,598	4,622	3,492	3,682	3,590	3,611
4,434	4,252	3,741	3,673	3,717	3,708
4,769	4,392	3,781	3,753	3,724	3,610
4,462	4,371	3,750	3,595	3,558	3,651
4,439	4,587	3,633	3,547	3,673	3,475
$d_1 = 4,5666$	$d_2 = 4,5381$	$d_1 = 3,6389$	$d_2 = 3,6197$	$d_1 = 3,6345$	$d_2 = 3,6248$
$= 0,031224$	$= 0,031029$	$= 0,024881$	$= 0,024749$	$= 0,024850$	$= 0,024784$
mm	mm	mm	mm	mm	mm

Nehmen wir dann noch das Mittel aus den Durchmessern von 2000 Fäden, so bekommen wir einen Wert, der mit dem wahren als jedenfalls nahe übereinstimmend zu betrachten ist. Wir erhalten dann

c) die Summe der Mantelflächen

für n Fäden von der Länge l und dem Durchmesser 2r nach der Formel

$$M = 2r\pi ln.$$

Setzen wir darin für 2r den Mittelwert der Durchmesser von 2000 Fäden, für n und l die Zahl 1000, so entsteht folgende

Tab. 2.

Glassorte	Mittlerer Durchmesser von 2000 Fäden in mm	Summe der Mantelflächen für 1000 Fäden in qm
Gehlberger Glas	0,0311270	0,097790
Thüringer Glas I	0,0248148	0,077958
Thüringer Glas II	0,0248170	0,077965

d) Die Gesamtoberfläche.

Zu den anzustellenden Beobachtungen gehören aber so viel Glasfäden, dass an eine vollständige Abzählung und Messung der einzelnen Fäden nicht zu denken ist, deshalb bestimmt man die Oberfläche aus dem Gewicht. In den folgenden drei Tabellen sind für die drei Glassorten die einzelnen Messungen von 2000 Fäden nach Durchmesser d und Anzahl n gruppenweise zusammengestellt. Die gemessenen Fäden waren in etwa gleichmässiger Verteilung den nachher gewogenen Strähnen entnommen.

Tab. 3 (Gehlberger Glas).

d	n	d	n	d	n	d	n
1,9	1	3,4	29	4,8	100	6,2	10
2,0	2	3,5	32	4,9	107	6,3	8
2,1	1	3,6	47	5,0	87	6,4	1
2,2	1	3,7	56	5,1	66	6,5	4
2,3	3	3,8	56	5,2	62	6,6	2
2,4	5	3,9	87	5,3	47	6,7	5
2,5	8	4,0	105	5,4	43	6,8	5
2,7	1	4,1	114	5,5	48	6,9	4
2,8	4	4,2	121	5,6	35	7,2	1
2,9	7	4,3	104	5,7	25	7,3	1
3,0	13	4,4	85	5,8	33	7,4	1
3,1	15	4,5	108	5,9	27		
3,2	12	4,6	100	6,0	22		
3,3	18	4,7	102	6,1	19		

Tab. 4 (Thüringer Glas I.)

d	n	d	n	d	n	d	n
1,4	2	2,7	31	3,9	151	5,1	11
1,5	4	2,8	48	4,0	97	5,2	7
1,7	3	2,9	59	4,1	102	5,3	8
1,8	5	3,0	93	4,2	75	5,5	5
1,9	8	3,1	86	4,3	64	5,6	2
2,0	11	3,2	111	4,4	45	5,7	4
2,1	11	3,3	109	4,5	38	5,8	2
2,2	12	3,4	78	4,6	32	5,9	1
2,3	15	3,5	106	4,7	19	6,1	1
2,4	12	3,6	126	4,8	19	6,4	1
2,5	20	3,7	135	4,9	25	6,8	1
2,6	36	3,8	149	5,0	20		

Tab. 5 (Thüringer Glas II.)

d	n	d	n	d	n	d	n
1,0	1	2,7	31	4,1	99	5,5	3
1,2	3	2,8	38	4,2	69	5,6	1
1,5	2	2,9	60	4,3	60	5,7	2
1,6	5	3,0	91	4,4	40	5,8	3
1,7	6	3,1	100	4,5	47	6,0	1
1,8	3	3,2	98	4,6	41	6,1	2
1,9	5	3,3	118	4,7	32	6,3	2
2,0	12	3,4	101	4,8	31	6,5	1
2,1	15	3,5	99	4,9	18	7,0	1
2,2	11	3,6	130	5,0	18	7,3	1
2,3	24	3,7	106	5,1	3	7,8	1
2,4	14	3,8	140	5,2	2	7,9	2
2,5	22	3,9	129	5,3	3		
2,6	24	4,0	124	5,4	5		

Das Gewicht und die Summe der Querschnitte von 2000 Glasfäden findet man nach Bunsen[1]), wenn bezeichnet:

G das Gewicht sämtlicher Fäden, die in je einer der Tabellen 3, 4 und 5 gruppiert sind,

h die bei allen gleiche Länge derselben,

Q die Summe ihrer Querschnitte,

d_i den in Mikrometereinheiten gemessenen Durchmesser der Fäden einer Gruppe,

n_i die Zahl der Fäden in dieser Gruppe,

[1]) Ann. d. Phys. (III.) Bd. 20, pag. 548. 1883.

s das spezifische Gewicht der Glasfäden,
a den Wert eines Mikrometer-Skalenteiles,
dann ist

$$(1.)\quad G = s \cdot h \frac{\pi}{4} a^2 \Sigma_i n_i d_i^2$$

und

$$(2.)\quad Q = \frac{\pi}{4} a^2 \Sigma_i n_i d_i^2,$$

wo das Summationszeichen sich auf die einzelnen Gruppen bezieht.

Wird jetzt h = 1000 mm angenommen, so ergeben sich nach meinen Beobachtungen, da a = 0,006837 mm, in der Tabelle 6 die Werte:

Tab. 6.

Glassorte	s	$\Sigma_i n_i d_i^2$	G in mgr	Q in qmm
Gehlberger Glas	2,4608	42615	3850,4	1,56466
Thüringer Glas I	2,4397	27268	27268,3	1,00123
Thüringer Glas II	2,4640	27318	27318,0	1,00305

Berechnet man jetzt aus Tabelle 6 die Anzahl der 1 m langen Glasfäden jeder Sorte, die auf 1 gr gesponnenen Glases gehen, dann erhält man folgende

Tab. 7.

Von 1 gr Glas ist	b. Gehlb. Glas	b. Thür. Glas I	b. Thür. Glas II
die Fädenanzahl	519,43	818,77	809,22
die Mantelfläche in qm	0,050795	0,063830	0,063092
die Summe der beiden Endflächen in qm	$0{,}81274 \cdot 10^{-6}$	$0{,}81976 \cdot 10^{-6}$	$0{,}81170 \cdot 10^{-6}$
das Volumen in ccm	0,40637	0,40988	0,40585
die Gesamtoberfläche in qm	0,050796	0,063831	0,063093

Für die Berechnung der in Tabelle 7 zusammengestellten Werte diente folgende Beobachtung als Kontrolle: Von jeder Glassorte wurden Fäden von 2 m Länge herausgeschnitten und gewogen. Alsdann wurden davon 1 bis 2 cm lange Abschnitte

gemacht und alle diese einzelnen Glasstäbchen der Reihe nach mittelst des Mikroskops nach der oben beschriebenen Weise gezählt. Ich fand, dass in den 2 m langen Ausschnitten enthalten waren von

Gehlb. Glas: 468 Fäden, die 1,7982 gr wogen
Thür. Glas I: 1558 „ „ 3,8055 „ „
„ „ II: 1589 „ „ 3,9199 „ „

Es würden mithin nach diesen Kontrollbeobachtungen wiegen:

519,43 Fäden von Gehlb. Glas 0,9979 gr
818,77 „ „ Thür. Glas I 0,99995 gr
809,22 „ „ „ „ II 0,9982 gr

Die Übereinstimmungen beweisen zur Genüge, dass die oben erhaltenen Werte für 1 gr in Tab. 7 sicherlich den wahren sehr nahe kommen.

2. Volumenbestimmung des Apparates.

Angenommen, die einzelnen Teile des Apparates sind in der oben (pag. 9—10) beschriebenen Weise zusammengesetzt, so ist jetzt folgendes Volumen, das wir V nennen wollen, zu ermitteln: Inhalt des leeren Gefässes A [1]), innerer Hohlraum der Röhre R_1 bis Hahn H_1 und ihrer seitlichen Ansatzröhren bis h_1 einerseits und der Quecksilberkuppe in S_1 von M anderseits. Nehmen wir jetzt an, dass das Boylesche Gesetz für Luft streng gültig ist, so verfahren wir folgendermassen: Die eben genannten Teile des Apparates werden zuerst gut evakuiert, darauf werden dieselben bis auf ca. 20 mm Druck mit trockener Luft gefüllt, die von h_5 aus durch die Röhren P, R_2 und den Hahn h_1 hineingeleitet wird. Nachdem h_1 geschlossen ist, wird der andere Teil des Apparates, d. h. Hohlraum von Ballon B inkl. Hahndurchbohrung von h_2 und T-Stück zwischen den Hähnen h_1 und h_3, durch die Quecksilberluftpumpe evakuiert, wobei Hähne h_2, h_3 und h_4 geöffnet sind, h_5 dagegen geschlossen bleibt. Danach wird Hahn h_3 geschlossen und h_1 geöffnet, dadurch wird das unter einem gewissen Druck stehende Volumen V um das evakuierte Volumen v vergrössert, infolgedessen wird der Druck um einen

[1]) cf. Tafel 1.

gewissen Betrag sinken, der dann mittelst des Kathetometers gemessen wird. Hierbei ist nun zu berücksichtigen, dass durch eine stattfindende Druckverminderung das Quecksilber im Schenkel S_1 von M gestiegen, mithin das Volumen des Manometers um einen gewissen Betrag verkleinert ist.

Bei der Berechnung des zu messenden Volumens V kann nun, wenn v vorher bestimmt ist, das Boylesche Gesetz zur Anwendung kommen. Möge nämlich das Volumen V zuerst unter dem Druck P stehen, ist dann durch Hinzufügen eines bekannten Volumens v der Druck p geworden und das Manometervolumen durch Steigen des Quecksilbers um m ccm vermindert, so besteht die Gleichung:

$$VP = (V - m + v)\, p$$

oder

$$V = p\,\frac{v - m}{P - p}$$

Das Volumen v war vorher möglichst genau durch Wasserauswägen bestimmt worden. Die bei Zimmertemperatur und verschiedenem Stande des Quecksilbers im Manometerschenkel S_1 bestimmten Volumina V wurden dann auf 0^0 und einen gemeinsamen Druck umgerechnet. Damit ist das Volumen des Apparates bestimmt, wenn das Gefäss A leer ist. Ist dasselbe mit Glasfäden gefüllt, so ist das Volumen V um das der Fäden verringert. Sei f das absolute, s das spezifische Gewicht der in A eingeschlossenen Glasfäden, so ist der von denselben frei gelassene Raum:

$$V_a = V - \frac{f}{s}$$

IV.

Ausführung der Versuche.

1. Herstellung von luftfreiem Wasserdampf.

Vor dem Anschmelzen von Röhre R_4 [1]) mit Kapillare K und der unmittelbar daran befindlichen Röhre Q an R_1 wurde zunächst das Gefäss w, der biegsame Verbindungsschlauch G und ein Teil der Röhre Q von w aus mit Quecksilber gefüllt, Hähne h_6, h_7 und die beiden Kapillarhähne H_1 und H_2 waren vorläufig geöffnet. Wurden dann die Hähne H_1 und h_6 geschlossen und darauf das Gefäss w öfters gehoben und gesenkt, so wurde durch letzteres „Pumpen" die Luft, welche zwischen dem Quecksilber oder an der Glaswand haftete, unter den Hähnen H_1 und h_6 angesammelt und konnte durch diese ausgetrieben werden. Nachdem letzteres geschehen war, wurde die Röhre R_4 über H_1, die immer noch oben offen und noch nicht an Röhre R_1 angeschmolzen war, mit frisch gekochtem, noch warmen, destilliertem Wasser gefüllt. Öffnete man darauf Hahn H_1, so wurde durch Senken der Füllkugel w das Wasser allmählich mit dem fallenden Quecksilber durch die Kapillare hindurch in die Röhre Q hineingesogen. Als dann letztere über dem Quecksilber einige cm hoch mit Wasser angefüllt war, wurde Hahn H_1 wieder geschlossen. Es zeigte sich, dass immer noch Luft mit in der Röhre Q vorhanden war, da, wenn Quecksilber und Wasser durch Senken von w einem gewissen Unterdruck ausgesetzt wurden, Blasen im Wasser sich bildeten, die dann bis zur Oberfläche desselben aufstiegen. Wenn sich dann wieder eine grössere Menge Luft über dem Wasser in der Kapillare K unter dem Hahn H_1 angesammelt hatte, wurde diese Luft durch letzteren ausgetrieben. Dieser Prozess musste jedoch öfters wiederholt werden, ehe alle Luft aus dem Wasser völlig beseitigt war. Wenn sich dann keine Luftblase mehr in der Kapillare K und der Röhre Q zeigte, wurde das Wasser in der Röhre R_4 über H_1 entfernt und diese dann getrocknet. Nunmehr wurde Röhre R_4 an R_1 angeschmolzen. Der Wasserdampf wurde nun folgendermassen gewonnen: Nachdem die Kapillare K zwischen den Hähnen H_1 und H_2 durch Heben der Quecksilberkugel w

[1]) cf. Tafel 1.

mit dem von Luft befreiten Wasser gefüllt worden war, wurde Hahn H_2 geschlossen. War dann der Innenraum von R_4, R_1 usw. gut evakuiert, brauchte nur der Hahn H_1 geöffnet zu werden, so ging das Wasser in der Kapillare K von selbst in Dampf über. Damit war nun alles vorbereitet, und jetzt konnte mit den eigentlichen Versuchen begonnen werden. —

2. Die Hauptversuche und ihre Berechnung.

Enthielt Gefäss A eine abgewogene Menge Glasfäden von bestimmter Länge, so wurden zunächst alle Teile des Apparates inkl. Kapillare K bis H_2, der geschlossen blieb, scharf evakuiert mittelst der Quecksilberluftpumpe und auch mehrere Male mit trockener Luft gespült. Wenn ein gutes Vakuum hergestellt war, wurden die Fäden erst noch besonders getrocknet. Das Gefäss A, das die zu untersuchenden Glasfäden enthielt, konnte nämlich mit einem elektrischen Ofen umgeben werden, der aus einem unten geschlossenen, mit Messingdraht umwickelten Glasrohr bestand, das vollständig mit Asbest umgeben war, um die Wärmestrahlung nach aussen möglichst herabzusetzen. Dieser Heizapparat ermöglichte es, sehr bequem hohe Temperaturen zu erzielen und mehrere Stunden lang konstant zu halten. Die Glasfäden wurden nun mittelst dieses elektrischen Ofens über 30 Stunden lang unter beständigem Evakuieren durch die Quecksilberluftpumpe auf 200° C. erhitzt erhalten. Zur Trocknung der Glasfäden diente ausserdem noch das Phosphorpentoxydrohr P, das mit ihnen während der Dauer der Erhitzung in Verbindung stand. Hatten sich dann die Fäden wieder abgekühlt, wurde denselben durch Hahn H_1 aus der Kapillare K luftfreier Wasserdampf nach der oben beschriebenen Weise zugeführt. Der jedesmalige Druck, den das Manometer M anzeigte, wurde mittelst eines guten Kathetometers gemessen, das mit Sicherheit hundertstel Millimeter abzulesen gestattete. Die zu jedem Dampfdruck gehörige Temperatur wurde an einem zwischen dem Manometer M und Gefäss A frei hängenden Thermometer festgestellt. Alle Ablesungen geschahen immer am Morgen, nachdem nachts alle Teile des Apparates ins Temperaturgleichgewicht gelangt waren.

Da nun der Dampfdruck sich mit der Temperatur ändert, so kann man natürlich von vornherein nicht erkennen, wann die Adsorption von Wasserdampf an den Glasfäden vollendet ist, der Druck also bei einer bestimmten Temperatur konstant bleibt. Deshalb habe ich ebenso wie Trouton [1]) bei den Versuchen die Temperatur nicht durch irgend welche Anordnung konstant gehalten, sondern die beobachteten Drucke auf eine bestimmte Temperatur (15° C.) reduziert. Letzteres geschah nach dem Gesetz, das Trouton in seiner ersten Abhandlung [2]) „law of isoneres [3]) genannt, daselbst auch theoretisch abgeleitet hat, und das Versuche, die darüber angestellt wurden, bestätigt haben. Genauere Angaben hierüber sind in der oben erwähnten Arbeit zu finden. Es sei mir gestattet, hier nur das Gesetz zu zitieren, wie es von Trouton ausgesprochen wird: „The ratio of the pressures for two different temperatures is the ratio of the saturation pressures, provided the same weight of water is present in the material."

Mit Hilfe dieses Gesetzes lassen sich also die bei verschiedenen Temperaturen gemessenen Drucke auf solche von bestimmter Temperatur umrechnen. Dies tat ich denn auch bei meinen Versuchen; blieben nach einer Wasserdampfeinführung die auf diese Weise reduzierten Drucke konstant, so war das ein Zeichen dafür, dass die Adsorption bei diesem Druck vollendet war. Nachdem mithin so Gleichgewicht hergestellt, wurden die Dampfdrucke bei verschiedenen Temperaturen ermittelt, um möglichst genaue Werte zu erhalten. Das Gewicht des auf der Glasoberfläche kondensierten Wasserdampfes bestimmt man dann auf folgende Weise:

Sei V_a der von den Glasfäden frei gelassene Raum des Apparates,
p und t Druck und Temperatur des Wasserdampfes,
d die auf Luft bezogene Dichte des Wasserdampfes (d = 0,622),
α der Ausdehnungskoëffizient des Wasserdampfes,
γ der kubische Ausdehnungskoëffizient des Glases,
dann ist das absolute Gewicht G des noch freien, nicht kondensierten Wasserdampfes:

[1]) Proc. Roy. Soc. (A) vol. 77, p. 292. 1906 und vol. 79, p. 383. 1907.
[2]) Proc. Roy. Soc. (A) vol. 77, p. 292. 1906.
[3]) Von *νηρός* feucht.

$$G = 0{,}001293\ d\ \frac{V_a\,(1+\gamma\,t)}{1+\alpha\,t}\ \frac{p}{760}\ gr.$$

Ist dann k das absolute Gewicht des Wassers in der Kapillare K, so erhalte ich nach n Wasserzuführungen als Gewicht W des auf der Glasoberfläche kondensierten Wasserdampfes:

$$W = n\,k - G.$$

Oder, wenn der obige Wert für G eingesetzt wird, ist in gr gemessen:

$$W = n\,k - 0{,}001293\ d\ \frac{V_a\,(1+\gamma\,t)}{1+\alpha\,t}\ \frac{p}{760}.$$

Um das absolute Gewicht des Wassers zu erhalten, das jedesmal in die Kapillare gefüllt und dann in Dampfform den Glasfäden zugeführt wurde, war der Raum zwischen den beiden Kapillarhähnen H_1 und H_2 mit Quecksilber so genau wie möglich kalibriert. Es wurden folgende 5 Bestimmungen für das absolute Kaliber der Kapillare gemacht:

0,006659	ccm	— 0,000017 ccm
0,006673	„	— 0,000003 „
0,006629	„	— 0,000047 „
0,006725	„	+ 0,000049 „
0,006695	„	+ 0,000019 „

Mittel = 0,006676 ccm ± 0,000027 ccm.

Nehmen wir nun als spezifisches Gewicht des Wassers bei der mittleren Zimmertemperatur von 15° den Wert[1]):

$$s_{15} = 0{,}999132,$$

so ist das absolute Gewicht des Wassers in der Kapillare:

$$k = 0{,}006676\,.\,0{,}999132 = 0{,}0066702\ gr.$$

Dieses ist also diejenige Wassermenge in gr, die jedesmal durch Öffnen des Hahnes H_1 verdampfte und den Glasfäden zugeführt wurde.

Tragen wir diesen Wert in obige Gleichung für W ein, so erhalten wir:

$$W = n\,.\,0{,}0066702 - 0{,}001293\ d\ \frac{V_a\,(1+\gamma\,t)}{1+\alpha\,t}\ \frac{p}{760}.$$

Nimmt man nun an, dass die ganze Glasoberfläche gleichmässig mit einer Schicht kondensierten Wasserdampfes überdeckt

[1]) Landolt und Börnstein, Phys.-chem. Tabellen.

wird, so ist, wenn h die Höhe derselben, v das Volumen des kondensierten Wasserdampfes bei 0° und O die Glasoberfläche bezeichnet:

$$h = \frac{v}{O}.$$

V.

Die Ergebnisse.

1. Gehlberger Glas.

Bei den angestellten Beobachtungen mit Glasfäden aus Gehlberger Glas fanden sich letztere in einer 20 cm langen, unten geschlossenen Röhre von 2 cm Durchmesser, die noch nicht durch einen Glasschliff mit Röhre R_1 [1]) verbunden, sondern unmittelbar an dieselbe angeschmolzen war. Es stellte sich jedoch später heraus, dass die oben beschriebene und auf Tafel 1 gezeichnete Anordnung besser und zweckmässiger ist. Doch davon wird noch an einer späteren Stelle genauer die Rede sein.

Wenn den vorher getrockneten Glasfäden Wasserdampf zugeführt wurde, so beobachtete ich, dass die auf 15° reduzierten Drucke nach drei Tagen konstant waren, der Adsorptionsprozess mithin vorläufig beendet war. Auch bei den weiteren Wasserzuführungen trat nach derselben Zeit Gleichgewicht ein. Im ganzen wurde 8 mal Wasserdampf eingeführt, bis zur völligen Sättigung wurden die Versuche nicht durchgeführt, da besonders bei halbem Sättigungsdruck die Kondensation des Wasserdampfes untersucht werden sollte.

Das absolute Gewicht der im Apparat eingeschlossenen Glasfäden betrug 22,6968 gr, ihre Oberfläche ist demnach (cf. Tabelle 7 pag. 15)

1,1529 qm.

Dazu kommt noch die Glasoberfläche im Apparat mit 0,0444 qm,

[1]) cf. Tafel 1.

mithin beträgt die gesamte Glasoberfläche, auf der sich der Wasserdampf kondensieren kann:

$$1{,}1529 + 0{,}0444 = 1{,}1973 \text{ qm}.$$

In der folgenden Tabelle 8 sind die Resultate der ersten Versuchsreihe zusammengestellt. Bei dieser wurde noch nicht quantitativ die Kondensation des Wasserdampfes bestimmt, sondern diese Beobachtungen dienten nur dazu, den allgemeinen Verlauf der Versuche kennen zu lernen. Es steht nun in der ersten Kolumne der Tabelle 8 die Anzahl n der Wasserdampfeinführungen, es folgt dann unter m das absolute Gewicht des eingelassenen Wassers, angegeben in mgr. Die beiden folgenden Spalten geben den Druck p und die Temperatur t des Wasserdampfes. Die beiden letzten Kolumnen enthalten die auf 15° reduzierten Dampfdrucke und deren Mittelwert.

Tab. 8.

n	m mgr	p mm Hg	t° C.	p_{15}	
		3,82	15,7	3,65	
		3,86	15,9	3,64	
1	6,6702	3,90	16,1	3,64	3,64
		3,96	16,3	3,64	
		3,76	15,5	3,64	
		6,52	15,7	6,23	
		6,56	15,8	6,23	
2	13,3404	6,64	16,0	6,23	6,23
		6,68	16,1	6,23	
		6,30	15,2	6,22	
		7,06	15,9	6,67	
		7,22	16,2	6,69	
3	20,0106	7,62	17,1	6,66	6,68
		7,54	16,9	6,68	
		7,26	16,3	6,68	
		7,43	16,2	6,88	
		7,56	16,5	6,87	
4	26,6808	7,62	16,6	6,88	6,88
		7,52	16,4	6,87	
		7,48	16,3	6,88	
		6,68	14,3	6,98	
		6,74	14,4	6,99	
5	33,3510	7,02	15,1	6,97	6,98
		6,90	14,8	6,99	
		7,08	15,2	6,99	

n	m mgr	p mm Hg	t° C.	p_{15}	
		7,16	14,1	7,59	
		7,30	14,4	7,59	
6	40,0212	7,38	14,6	7,57	7,58
		7,34	14,5	7,58	
		7,58	15,0	7,58	
		8,44	15,5	8,17	
		7,90	14,5	8,16	
7	46,6914	7,98	14,6	8,19	8,18
		8,08	14,8	8,18	
		8,24	15,1	8,18	
		8,50	14,8	8,61	
		8,44	14,7	8,60	
8	53,3616	9,22	16,1	8,59	8,59
		9,04	15,8	8,59	
		8,92	15,6	8,58	

Man sieht aus dieser Tabelle, dass die auf 15° reduzierten Drucke nach jeder Wassereinführung anfangs sehr schnell wachsen. Nach der 3. Wassereinführung tritt dann eine so starke Wasseradsorption ein, dass die Drucke nur sehr wenig zunehmen. Ist dann ein gewisser kritischer Wert im Druck erreicht, so steigt derselbe wieder schneller. Diese eigentümliche Adsorptionserscheinung veranschaulicht deutlich die auf Tafel 2 gezeichnete Kurve, die entsteht, wenn die eingeführten Wassermengen als Abszissen, die dazugehörigen Dampfdrucke als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem eingetragen werden.

Zur Kontrolle wurde eine zweite Beobachtungsreihe mit denselben Fäden gemacht, auch war der Gang der Versuche der gleiche wie vorher. Jedoch jetzt trat eine, wenn auch sehr geringe Änderung des Apparatvolumens ein insofern, als wegen Erneuerung des Wassers in der Röhre Q die Kapillare mit anschliessender Röhre R_4 von R_1 abgeschnitten werden musste. Die nach Zusammensetzen des Apparates gemachten Beobachtungen ergaben beim Hauptversuch fast dieselben Resultate wie vorher. Figur 2 auf Tafel 2 gibt eine graphische Darstellung von den Resultaten der zweiten Beobachtungsreihe. Da die zuletzt erhaltene Kurve mit Fig. 1 fast zusammenfällt, wird die Richtigkeit der vorher gefundenen Werte dadurch bestätigt. Nähere Angaben über die zweite Beobachtungsreihe sind in Tab. 9

zu finden. Doch bevor ich auf die Erläuterung von letzterer eingehe, muss ich noch einiges mitteilen, was sich auf die quantitative Bestimmung der Wasserdampfkondensation auf Gehlberger Glas bezieht. Bei der Volumenbestimmung konnten die Glasfäden nicht aus dem Apparat entfernt werden, da dieselben vollständig, wie schon oben erwähnt, in Gefäss A eingeschmolzen waren. Sie wurden durch Erhitzen von dem auf der Oberfläche kondensierten Wasserdampf befreit und gut getrocknet. Da die Glasfäden sich also in dem Apparat befanden, während das Volumen des letzteren bestimmt wurde, so wurde auf diese Weise gleich der von den Fäden freigelassene Raum V_a gefunden. Aus mehreren Bestimmungen ergab sich für V_a bei 0^0 und einem Druck von 8 mm der Wert:

$$V_a = 103{,}05 \text{ ccm.}$$

Nunmehr sei zur Erläuterung der folgenden Tabelle 9 folgendes gesagt: Es bedeutet n die Anzahl, m das absolute Gewicht der eingeführten Wassermenge, letztere in mgr angegeben. p ist der Druck, t die Temperatur des Wasserdampfes, die daraus nach dem Isomerengesetz bestimmten Dampfdrucke bei 0^0 folgen unter p_0. Unter W sind angegeben die absoluten Gewichte des auf der ganzen Glasoberfläche jedesmal kondensierten Wasserdampfes, in mgr gemessen, w sind die entsprechenden Werte für 1 qcm in 10^{-6} gr. Schliesslich bezeichnet D die Differenz zwischen den einzelnen Mittelwerten der kondensierten Wasserdampfmengen und h die Höhe der Wasserschicht auf der Glasoberfläche, letztere angegeben in 0,001 mm.

Tab. 9.

n	m mgr	p mm Hg	t° C.	p_0 mm Hg	W mgr	W (Mittel) mgr	D	w 10^{-6} gr	h 0,001 mm
		3,37	14,8	1,23	6,323				
		3,26	14,4	1,22	6,333				
1	6,6702	3,32	14,6	1,23	6,327	6,3348	—	0,5291	0,005292
		3,06	13,4	1,22	6,353				
		3,22	14,3	1,21	6,337				
		7,18	16,9	2,29	12,603				
		7,14	16,8	2,30	12,607				
2	13,3404	7,26	17,1	2,29	12,596	12,6072	6,2724	1,0529	0,010531
		7,08	16,7	2,29	12,613				
		7,04	16,6	2,29	12,617				

n	m mgr	p mm Hg	t° C.	p_0 mm Hg	W mgr	W(Mittel) mgr	D	w 10^{-6} gr	h 0,001 mm
		7,18	16,1	2,41	19,271				
		7,08	15,9	2,41	19,281				
3	20,0106	7,12	16,0	2,41	19,277	19,2862	6,6790	1,6108	0,016110
		6,86	15,4	2,41	19,303				
		6,90	15,5	2,41	19,299				
		7,48	16,4	2,47	25,911				
		7,38	16,2	2,47	25,921				
4	26,6808	7,24	15,9	2,46	25,935	25,9246	6,6384	2,1652	0,021655
		7,34	16,1	2,47	25,925				
		7,28	16,0	2,46	25,931				
		7,48	16,1	2,51	32,581				
		6,92	14,9	2,51	32,636				
5	33,3510	7,42	16,0	2,51	32,587	32,6200	6,6954	2,7244	0,027247
		6,82	14,7	2,51	32,646				
		6,78	14,6	2,51	32,650				
		8,02	15,9	2,73	39,195				
		7,72	15,3	2,73	39,224				
6	40,0212	7,86	15,6	2,73	39,210	39,2132	6,5932	3,2752	0,032756
		7,75	15,4	2,72	39,221				
		7,80	15,5	2,72	39,216				
		8,24	15,1	2,95	45,840				
		8,18	15,0	2,95	45,846				
7	46,6914	7,96	14,6	2,94	45,867	45,8464	6,6332	3,8291	0,038295
		8,34	15,3	2,95	45,830				
		8,14	14,9	2,95	45,849				
		8,36	14,4	3,13	52,495				
		8,46	14,6	3,13	52,485				
8	53,3616	8,22	14,1	3,14	52,509	52,4958	6,6494	4,3846	0,043851
		8,42	14,5	3,14	52,489				
		8,30	14,3	3,13	52,501				

Trouton hatte bei seinen Versuchen ungefähr bei halbem Sättigungsdruck bei weiteren Wasserzuführungen ein Fallen des Dampfdruckes erhalten. Meine Versuche mit Gehlberger Glas zeigen beide Male, dass der Wasserdampfdruck ungefähr an derselben Stelle nur ganz gering wächst, aber keineswegs ist ein Fallen des Druckes zu konstatieren. Die in der Tabelle 9 unter h angegebenen Dicken der Wasserschicht sind von gleicher Grössenordnung, wie die dafür von Warburg und Ihmori [1]) gefundenen Werte. Waren meine Versuche bisher mit einer sehr

[1]) Ann, d. Phys. (III.) Bd. 27, pag. 481. 1886.

guten Glassorte durchgeführt, so nahm ich zu den weiteren Untersuchungen eine viel schlechtere Qualität, gewöhnliches Thüringer Glas. Denn der Verlauf des Adsorptionsprozesses konnte vielleicht abhängen von der Beschaffenheit des Glases, worüber Trouton nichts angegeben hat.

2. Thüringer Glas I.

Bevor die Untersuchungen, von denen jetzt die Rede sein wird, begonnen wurden, nahm ich am Apparat insofern eine kleine Umänderung vor, als die Glasfäden nicht direkt in das Gefäss A eingeschmolzen wurden, sondern von jetzt an diente zur Aufnahme des Untersuchungsmaterials eine ungefähr 30 cm lange und unten verschlossene Röhre, die oben (pag. 9) beschrieben und auf Tafel 1 gezeichnet ist. Das Gefäss A wurde nun deshalb mit einem Glasschliff mit Quecksilberdichtung versehen, da durch diese Anordnung einmal zu jeder Zeit und viel bequemer das Untersuchungsmaterial ausgewechselt werden konnte, ohne dass eine Volumenänderung des Apparates eintrat, und dann besonders die Apparatvolumenbestimmung nach der oben (pag. 16) beschriebenen Methode viel zuverlässigere Werte liefert. Führt man nämlich dem mit Glasfäden gefüllten Apparat Luft zu, so wird sich sicherlich ein gewisser Teil derselben auf der grossen Oberfläche der Fäden kondensieren. Dieses mit Luft gefüllte Volumen muss nun gemäss der Methode um einen evakuierten Raum vergrössert werden, dabei werden wieder mehr oder weniger Luftteilchen von den Glasfäden losgerissen, welche dann auf den abzulesenden Druck schädlich einwirken. Dies ist vielleicht eine Erklärung dafür, dass bei der Volumenbestimmung der Versuche mit Gehlberger Glas die erhaltenen einzelnen Werte ziemlich erheblich von einander abwichen. Um diesem Übelstand abzuhelfen, wird erst das Volumen des Apparates ohne Fäden bestimmt, erst dann wird das Untersuchungsmaterial, dessen Volumen vorher ermittelt ist, hereingebracht.

Die Volumenbestimmung des leeren Apparates ergab bei 0^0 und 10 mm Quecksilberdruck den Wert:

$$V = 169{,}96 \text{ ccm.}$$

Diesen Wert für das Apparatvolumen habe ich bei allen folgenden Untersuchungen benutzt, um das Gewicht des auf der Glasoberfläche kondensierten Wasserdampfes zu berechnen.

Während bei den Versuchen mit Gehlberger Glas immer am vierten Tage nach jeder Wassereinlassung völlig Gleichgewicht vorhanden war, manchmal schon früher sogar der Adsorptionsprozess vollendet war, ging letzterer viel langsamer vor sich beim Thüringer Glas I. Zu beobachten war dies aus dem Dampfdruck bei Zimmertemperatur, der wieder wie vorher auf 15^0 reduziert wurde. Von dem ersten eingelassenen Wasserdampfquantum wurde gleich zu Anfang ziemlich schnell eine gewisse Menge an der Glasoberfläche verdichtet, denn die Differenzen der reduzierten Dampfdrucke vom ersten und zweiten Tage waren ziemlich erheblich. Als am 4. und 5. Tage nach der ersten Wassereinführung der reduzierte Druck konstant war, hielt ich den Adsorptionsprozess bei dieser Dampfmenge für vollendet und führte den Glasfäden neues Wasser zu. Doch jetzt stellte sich im Laufe der Zeit heraus, dass manchmal zwei Tage hintereinander der gleiche Dampfdruck bei derselben Temperatur herrschte, dann aber am nächsten Tage derselbe wieder gefallen war. Es war also nur ein vorläufiger, jedoch nicht völliger Stillstand im Adsorptionsprozess eingetreten. Um genau den ganzen Verlauf der Kondensation des Wasserdampfes an dieser Glasoberfläche zu verfolgen, wurde möglichst an jedem Tage der Dampfdruck beobachtet. Es wurde nun erst dann wieder neu Wasser eingelassen, wenn der Druck mindestens drei Tage lang derselbe war, danach trat meistens keine Veränderung mehr ein. In den beiden nächsten Tabellen 10 und 11 sind die Drucke vom 1. Tage nach der Wassereinführung bis zur Vollendung der Adsorption angegeben. Zuerst stehen die abgelesenen Dampfdrucke und Temperaturen, danach folgen die auf 15^0 reduzierten Drucke.

Tab. 10.

Wasser eingelassen am 8. IV. 09.

Datum	Druck mm Hg	Temp. t° C.	Druck bei 15°	Mittlerer Druck bei 15°
9. IV.	6,48	13,9	6,95	6,95
	6,43	13,8	6,95	
10. IV.	6,46	14,3	6,75	6,75
	7,02	15,6	6,75	
11. IV.	6,30	14,3	6,59	6,58
	6,36	14,5	6,57	
12. IV.	6,02	14,0	6,42	6,42
	6,14	14,3	6,42	
13. IV.	5,74	13,5	6,32	6,31
	5,68	13,4	6,30	
14. IV.	6,14	14,9	6,18	6,17
	6,40	15,6	6,16	
15. IV.	6,26	15,5	6,06	6,06
	6,14	15,2	6,06	
16. IV.	5,82	14,6	5,97	5,97
	5,74	14,4	5,97	
17. IV.	5,76	14,7	5,87	5,88
	5,84	14,9	5,88	
18. IV.	5,54	14,3	5,79	5,79
	5,50	14,2	5,79	
19. IV.	5,90	15,5	5,71	5,72
	5,88	15,4	5,73	
20. IV.	5,98	15,8	5,68	5,68
	5,94	15,7	5,68	
21. IV.	5,92	15,9	5,59	5,58
	5,74	15,5	5,56	
22. IV.	5,96	16,3	5,48	5,49
	5,74	15,7	5,49	
23. IV.	5,95	16,4	5,44	5,44
	5,72	15,8	5,43	
24. IV.	5,90	16,4	5,39	5,39
	5,96	16,6	5,38	
25. IV.	5,86	16,5	5,32	5,33
	5,90	16,6	5,33	
26. IV.	5,84	16,6	5,27	5,27
	6,02	17,1	5,26	
27. IV.	6,00	17,2	5,20	5,20
	6,16	17,7	5,19	
1. V.	5,18	15,1	5,14	5,14
	5,10	14,9	5,13	
2. V.	4,76	13,8	5,14	5,15
	4,80	13,9	5,15	
3. V.	4,92	14,6	5,05	5,06
	4,96	14,7	5,06	
4. V.	4,92	14,9	4,95	4,96
	4,88	14,7	4,97	
5. V.	5,06	15,3	4,96	4,96
6. V.	4,78	14,4	4,97	4,97
	4,74	14,3	4,96	

Tab. 11.

3. Wassereinführung am 6. V. 09.

Datum	Druck mm Hg	Temp. t° C.	Druck bei 15°	Mittlerer Druck bei 15°
7. V.	7,40	15,6	7,12	7,12
8. V.	7,33	15,6	7,05	7,05
	7,36	15,7	7,04	
10. V.	6,78	14,7	6,91	6,92
	7,62	16,5	6,92	
11. V.	7,80	17,0	6,86	6,87
	7,72	16,8	6,88	
12. V.	7,64	16,9	6,77	6,77
	7,78	17,3	6,77	
13. V.	7,56	16,9	6,70	6,69
	7,44	16,7	6,68	
14. V.	7,46	16,8	6,65	6,65
	7,36	16,6	6,64	
15. V.	7,04	16,1	6,56	6,57
	7,24	16,5	6,58	
17. V.	6,96	16,2	6,45	6,44
	7,16	16,7	6,43	
18. V.	6,92	16,2	6,41	6,41
	6,96	16,3	6,41	
19. V.	6,96	16,5	6,32	6,33
	7,10	16,8	6,33	
20. V.	6,78	16.1	6,32	6,31
	6,80	16,2	6,30	
21. V.	6,64	16,0	6,23	6,22
	6,84	16,5	6,21	
22. V.	6,74	16,4	6,16	6,16
24. V.	7,84	19,1	6,05	6,07
	7,78	18,9	6,08	
25. V.	7,48	18,4	6,03	6,03
	7,62	18,7	6,03	
26. V.	7,54	18,6	6,02	6,02
	7,50	18,5	6,01	
27. V.	7,26	18,1	5,96	5,96
	7,30	18,2	5,96	
28. V.	7,24	18,1	5,94	5,93
	7,30	18,3	5,92	
29. V.	7,24	18,3	5,87	5,87
	7,36	18,6	5,86	
30. V.	7,20	18,3	5,84	5,84
1. VI.	7,26	18,7	5,74	5,74
	7,30	18,8	5,74	
2. VI.	7,60	19,6	5,69	5,69
	7,94	20,3	5,69	
3. VI.	7,41	19,2	5,68	5,68
4. VI.	7,32	19,1	5,65	5,65
	7,54	19,6	5,64	
5. VI.	7,32	19,2	5,61	5,61
	7,36	19,3	5,61	
6. VI.	7,38	19,4	5,59	5,59
	7,42	19,5	5,59	

Datum	Druck mm Hg	Temp. t° C.	Druck bei 15°	Mittlerer Druck bei 15°
7. VI.	7,02	18,7	5,55	5,55
	7,22	19,2	5,54	
8. VI.	6,94	18,6	5,53	5,53
	7,12	19,0	5,53	
9. VI.	7,12	19,2	5,46	5,46
10. VI.	6,82	18,5	5,46	5,46
	6,98	18,9	5,45	
11. VI.	6,79	18,4	5,47	5,47
	7,03	19,0	5,46	

Es ergibt sich demnach aus den Versuchen mit Thüringer Glas I, dass die Kondensation des Wasserdampfes in den ersten Tagen nach der Wassereinführung noch ziemlich schnell, dann aber allmählich immer langsamer vorwärts geht, bis schliesslich nach ungefähr einem Monat der Adsorptionsprozess vollendet ist. Wird dann neu Wasser eingeführt (cf. Tabelle 11), ist die Zunahme der Kondensation von Tag zu Tag noch geringer. Bevor vollständig Gleichgewicht herrscht, ist an manchen Tagen sogar schon vorher ein gewisser Stillstand im Adsorptionsprozess zu konstatieren, da der Dampfdruck einige Zeit hindurch sehr wenig oder garnicht gefallen ist, letzterer bezogen auf dieselbe Temperatur.

Trägt man in ein rechtwinkliges Koordinatensystem die Tage als Abszissen und die Drucke als Ordinaten ein [1]), so erhält man ein deutliches Bild von dem allgemeinen Verlauf des allmählichen Adsorptionsprozesses. Von den beiden Kurven zeigt die zweite (Fig. 2) eine geringere Krümmung als die erste (Fig. 1) Je mehr Wasser also den Glasfäden zugeführt wird, um so langsamer und regelmässiger geht der Adsorptionsprozess vorwärts, und die Druckkurven scheinen sich immer mehr und mehr einer geraden Linie zu nähern.

In der folgenden Tabelle 12 teile ich die einzelnen Werte von dem Gewicht des kondensierten Wasserdampfes nach Vollendung der Adsorption mit, sie ist ebenso wie Tabelle 9 eingerichtet.

[1]) cf. Tafel 3, Fig. 1 und 2.

Die für den Versuch bestimmten Fäden waren 50 cm lang, die Summe der beiden Endflächen ist demnach bei der Berechnung der Oberfläche doppelt zu nehmen. Da das absolute Gewicht der Glasfäden 26,0612 gr betrug, so ist nach Tabelle 7 pag. 15 die Oberfläche

$$1{,}66350 \text{ qm.}$$

Ausserdem bietet die Wandfläche von den Röhren des Apparates eine Glasfläche von 0,0551 qm dar, so dass der eingeführte Wasserdampf mit einer Gesamtoberfläche von

$$1{,}7186 \text{ qm}$$

in Berührung gebracht wird.

Die Volumenbestimmung des leeren Apparates, also ohne Glasfäden, hatte bei 0^0 und 10 mm Quecksilberdruck den Wert ergeben (cf. pag. 27):

$$V = 169{,}96 \text{ ccm.}$$

Das spezifische Gewicht der Glasfäden von Thüringer Glas I ist

$$s = 2{,}4397,$$

mithin beträgt der von den Fäden freigelassene Raum bei 0^0 und 10 mm Druck:

$$V_a = 169{,}96 - \frac{26{,}0612}{2{,}4397}$$

$$V_a = 169{,}96 - 10{,}68 = 159{,}28 \text{ ccm.}$$

Tab. 12.

n	m mgr	p mm Hg	t° C.	p_0 mm Hg	W mgr	W(Mittel) mgr	D	w 10^{-6} gr	h 0,001 mm
		3,48	13,5	1,38	6,113				
		3,58	14,0	1,38	6,098				
1	6,6702	4,14	16,2	1,38	6,013	6,0670	—	0,3528	0,003530
		4,16	16,3	1,38	6,010				
		3,56	13,9	1,38	6,101				
		4,78	14,4	1,79	12,576				
		4,74	14,3	1,79	12,583				
2	13,3404	4,92	14,9	1,79	12,555	12,5618	6,4948	0,7361	0,007362
		4,88	14,7	1,79	12,561				
		5,06	15,3	1,79	12,534				
		7,12	19,2	1,97	18,890				
		6,82	18,5	1,97	18,935				
3	20,0106	6,79	18,4	1,97	18,939	18,9158	6,3540	1,1005	0,011006
		7,03	19,0	1,97	18,904				
		6,98	18,9	1,97	18,911				

Als nach der vierten Wassereinführung die Kondensation des Wasserdampfes auch wieder langsam vor sich ging, wurden die Versuche mit dieser Glassorte nicht weiter fortgeführt. Denn erst nach mehreren Monaten würden die Untersuchungen soweit fortgeschritten sein, bis der Dampfdruck diejenige Höhe hätte, wo die eigentümliche Erscheinung beim Adsorptionsprozess eintritt, welche doch besonders untersucht werden sollte. Die Fäden waren aus einer schlechten Glassorte hergestellt, demnach scheint also an einer derartigen Oberfläche für einen gewissen Druck das Maximum der Verdichtung von Wasserdampf erst nach längerer Zeit erreicht zu werden, als bei guten Gläsern.

Deshalb wurden wieder Fäden aus einem sehr guten Glas, dem bekannten Jenaer Thermometerglas 59III, zur Untersuchung verwendet. Es zeigte sich, was zu erwarten war: Der Adsorptionsprozess ging sehr schnell vor sich und war gleich in den ersten Tagen nach der Wassereinführung vollendet. Das absolute Gewicht der im Apparat eingeschlossenen Fäden betrug 18,3671 gr, welche eine Oberfläche von 0,8139 qm besitzen, wozu noch die Wandfläche der Glasröhren des Apparates mit 0,0551 qm kommt, so dass die Gesamtoberfläche des Glases 0,8690 qm beträgt. Nachdem vier Mal Wasser den Fäden zugeführt, waren die einzelnen auf 15° C reduzierten Dampfdrucke in mm Hg:

8,84 11,68 12,14 12,35.

Diese hohen Drucke zeigen an, dass wegen der Güte des Glases sehr geringe Mengen von dem Wasserdampf auf der Oberfläche kondensiert wurden. Diese Glassorte war mithin auch nicht für meine Untersuchungen zu verwenden. Denn der erste Wert für den reduzierten Druck ist schon grösser wie der bei halbem Sättigungsdruck (6,34), bei dem doch vor allen Dingen die Wasserdampfadsorption bestimmt werden sollte. Nunmehr wurde als Untersuchungsmaterial eine mittlere Glassorte benutzt, von den Beobachtungen mit diesem Thüringer Glas soll jetzt die Rede sein.

3. Thüringer Glas II.

Es wurde zunächst wieder der allgemeine Verlauf des Adsorptionsprozesses nach jeder Wassereinführung festgestellt. Die Untersuchung ergab dasselbe Resultat wie bei dem Thüringer Glas I, nur langsam kondensierte sich der Wasserdampf an der Glasoberfläche. Deshalb wurde wieder möglichst an jedem Tage der Dampfdruck bestimmt. Die Tabellen 13 — 16 enthalten die Werte der einzelnen Beobachtungen und sind ebenso eingerichtet wie Tabelle 10. Die daraus resultierenden Kurven sind auf Tafel 4 gezeichnet.

Tab. 13.

1. Wassereinführung am 16. VII. 09.

Datum	Druck mm Hg	Temp. t° C.	Druck bei 15°	Mittlerer Druck bei 15°
17. VII.	5,46	19,2	4,19	4,19
18. VII.	4,98	19,8	3,68	3,68
19. VII.	4,78	20,0	3,49	3,48
	4,76	20,0	3,48	
20. VII.	4,48	19,4	3,39	3,39
	4,42	19,2	3,39	
21. VII.	4,20	18,9	3,28	3,28
	4,26	19,2	3,27	
22. VII.	4,20	19,4	3,18	3,17
	4,26	19,8	3,15	
23. VII.	4,22	20,1	3,06	3,06
	4,28	20,4	3,05	
24. VII.	4,14	20,1	3,00	2,99
	4,18	20,4	2,97	
25. VII.	4,04	20,1	2,93	2,93
	4,08	20,3	2,92	
26. VII.	4,00	20,4	2,85	2,85
27. VII.	3,90	20,4	2,78	2,78
	3,96	20,7	2,77	
28. VII.	3,90	20,8	2,71	2,71
	3,87	20,7	2,71	
29. VII.	3,68	20,0	2,69	2,69
30. VII.	3,56	19,5	2,68	2,68
	3,65	19,9	2,68	
31. VII.	3,48	19,1	2,69	2,69
	3,52	19,3	2,68	

Tab. 14.

2. Wassereinführung am 31. VII. 09.

Datum	Druck mm Hg	Temp. t° C.	Druck bei 15°	Mittlerer Druck bei 15°
1. VIII.	8,74	18,9	6,83	6,83
	8,78	19,0	6,82	
2. VIII.	8,10	18,4	6,53	6,52
	8,18	18,6	6,51	
3. VIII.	7,92	18,8	6,22	6,23
	7,88	18,7	6,23	
4. VIII.	7,70	18,7	6,09	6,09
	7,74	18,8	6,08	
5. VIII.	7,58	18,8	5,96	5,95
	7,65	19,0	5,94	
6. VIII.	7,56	19,1	5,83	5,83
7. VIII.	7,62	19,6	5,70	5,70
	7,76	19,9	5,70	
8. VIII.	7,74	20,2	5,58	5,58
	7,83	20,4	5,58	
9. VIII.	8,80	22,6	5,48	5,48
10. VIII.	8,94	23,3	5,33	5,33
11. VIII.	7,88	21,5	5,24	5,24
	8,24	22,3	5,24	
12. VIII.	7,64	21,2	5,18	5,18
	7,84	21,6	5,18	
13. VIII.	8,22	22,7	5,09	5,09
	8,18	22,6	5,09	
15. VIII.	6,96	20,1	5,05	5,04
	6,98	20,2	5,03	
16. VIII.	7,14	20,7	4,99	5,00
	7,20	20,8	5,00	
17. VIII.	7,18	21,0	4,93	4,92
	7,20	21,1	4,91	
18. VIII.	7,76	22,6	4,83	4,83
	7,72	22,5	4,83	
19. VIII.	7,34	21,7	4,83	4,82
	7,36	21,8	4,81	
20. VIII.	7,24	21,7	4,77	4,77
	7,28	21,8	4,76	
21. VIII.	7,08	21,5	4,71	4,72
	7,13	21,6	4,72	
22. VIII.	6,92	21,2	4,69	4,69
	6,88	21,1	4,69	
23. VIII.	6,66	20,7	4,66	4,66
	6,70	20,8	4,66	
24. VIII.	6,46	20,3	4,63	4,62
	6,52	20,5	4,61	
25. VIII.	6,42	20,4	4,57	4,57
	6,58	20,8	4,57	
26. VIII.	6,50	20,7	4,54	4,54
	6,44	20,6	4,53	

Datum	Druck mm Hg	Temp. t° C.	Druck bei 15°	Mittlerer Druck bei 15°
27. VIII.	6,24	20,1	4,53	4,53
	6,20	20,0	4,53	
29. VIII.	5,84	19,2	4,48	4,48
	5,86	19,3	4,47	
30. VIII.	5,84	19,2	4,48	4,48
	5,88	19,3	4,48	
31. VIII.	5,70	18,9	4,45	4,46
	5,68	18,8	4,46	
1. IX.	5,28	17,7	4,45	4,45
	5,06	17,0	4,45	
2. IX.	5,36	17,9	4,46	4,46
	5,10	17,1	4,46	

Tab. 15.

3. Wassereinführung am 2. IX. 09.

Datum	Druck mm Hg.	Temp. t° C.	Druck bei 15°	Mittlerer Druck bei 15°
3. IX.	7,36	16,6	6,64	6,64
	7,40	16,7	6,64	
5. IX.	6,80	15,8	6,46	6,46
	6,84	15,9	6,46	
6. IX.	6,74	15,8	6,40	6,40
	6,82	16,0	6,40	
7. IX.	6,74	15,9	6,36	6,36
	7,00	16,5	6,36	
8. IX.	6,78	16,1	6,32	6,32
	6,74	16,0	6,32	
9. IX.	6,70	16,0	6,28	6,28
	6,82	16,3	6,28	
10. IX.	6,78	16,3	6,24	6,24
11. IX.	6,98	16,9	6,19	6,19
13. IX.	7,02	17,2	6,10	6,10
14. IX.	6,74	16,7	6,05	6,05
	6,78	16,8	6,05	
15. IX.	6,78	16,9	6,01	6,00
	6,81	17,0	5,99	
16. IX.	6,64	16,7	5,96	5,96
17. IX.	6,56	16,6	5,92	5,92
18. IX.	6,52	16,6	5,88	5,88
19. IX.	6,36	16,3	5,85	5,85
	6,40	16,4	5,85	
20. IX.	6,45	16,6	5,82	5,82
21. IX.	6,40	16,6	5,78	5,78

Datum	Druck mm Hg	Temp. t° C.	Druck bei 15°	Mittlerer Druck bei 15°
22. IX.	6,42	16,7	5,76	5,76
23. IX.	6,26	16,4	5,72	5,72
	6,34	16,6	5,72	
24. IX.	6,32	16,6	5,70	5,70
25. IX.	6,22	16,4	5,69	5,69
	6,26	16,5	5,69	
26. IX.	6,18	16,4	5,65	5,65
27. IX.	6,28	16,7	5,64	5,64
28. IX.	6,04	16,2	5,59	5,59
29. IX.	5,80	15,7	5,55	5,55
	5,84	15,8	5,55	
1 X.	5,70	15,5	5,52	5,52
2. X.	5,54	15,1	5,50	5,51
	5,58	15,2	5,51	
3. X.	5,48	15,0	5,48	5,48
5. X.	5,76	15,8	5,47	5,47
	5,72	15,7	5,47	
6. X.	5,80	15,9	5,48	5,48
	5,84	16,0	5,48	

Tab. 16.

4. Wassereinführung am. 16. X. 09.

Datum	Druck mm Hg	Temp. t° C.	Druck bei 15°	Mittlerer Druck bei 15°
7. X.	7,39	15,8	7,02	7,01
	7,38	15,9	6,99	
8. X.	7,32	15,8	6,94	6,95
	7,36	15,9	6,95	
9. X.	7,18	15,7	6,87	6,88
	7,22	15,8	6,88	
10. X.	6,80	15,0	6,80	6,80
	6,84	15,1	6,80	
11. X.	6,74	14,9	6,78	6,77
	6,76	15,0	6,76	
12. X.	6,46	14,4	6,71	6,71
	6,50	14,5	6,71	
13. X.	6,42	14,5	6,63	6,63
	6,46	14,6	6,63	
14. X.	6,40	14,5	6,61	6,61
	6,43	14,6	6,60	
16. X.	6,18	14,1	6,55	6,55
17. X.	6,10	14,0	6,51	6,51
18. X.	6,10	14,1	6,46	6,46
19. X.	6,16	14,3	6,44	6,45
	6,20	14,4	6,45	

Datum	Druck mm Hg	Temp. t° C.	Druck bei 15°	Mittlerer Druck bei 15°
20. X.	6,12	14,2	6,44	6,44
21. X.	6,06	14,1	6,42	6,42
22. X.	6,03	14,1	6,39	6,39
24. X.	5,78	13,5	6,36	6,36
	5,84	13,7	6,35	
25. X.	5,58	13,1	6,31	6,31
26. X.	5,26	12,3	6,27	6,27
27. X.	5,98	14,3	6,25	6,25
	5,90	14,1	6,25	
28. X.	6,50	15,7	6,22	6,22
	6,46	15,6	6,21	
29. X.	6,92	16,8	6,17	6,17
30. X.	5,92	14,4	6,15	6,15
1. XI.	6,38	15,7	6,10	6,10
2. XI.	6,74	16,6	6,08	6,08
3. XI.	7,20	17,7	6,07	6,07
	7,16	17,6	6,07	
4. XI.	6,68	16,5	6,07	6,07
	6,64	16,4	6,07	
5. XI.	6,76	16,7	6,07	6,07

Nachdem viermal Wasser den Glasfäden zugeführt ist, lässt sich aus den Beobachtungen der Dampfdrucke folgender allgemeiner Schluss ziehen:

Es findet nach der ersten Wassereinführung eine ziemlich schnelle Kondensation des Wasserdampfes an der Glasoberfläche statt, dieselbe ist auch bald vollendet, denn nach ungefähr 14 Tagen werden die reduzierten Dampfdrucke konstant. Von der zweiten Wassereinführung an verlangsamt sich dann der Adsorptionsprozess immer mehr und mehr; derselbe geht dann sogar anfangs nicht viel schneller vorwärts (cf. Tab. 16), wenn neu Wasser eingeführt ist. Die Resultate sind mithin dieselben, wie die aus den Versuchen mit Thüringer Glas I gewonnenen. — Als dann nach der 5. Wassereinführung immer noch keine Veränderung im Verlauf der Kondensation eintrat, der Druck immer wieder nur langsam von Tag zu Tag gefallen war, suchte ich nach einem Mittel, durch das vielleicht der Adsorptionsprozess beschleunigt werden könnte. Schon wiederholt hatte ich beobachtet, dass im Laufe des Vor- und Nachmittags, wo die Zimmertemperatur meistens über 15° betrug, eine nur geringe, vielfach gar keine Dampfdruckänderung eintrat, am anderen Morgen dagegen deutlich ein niederer Druck als vorher fest-

zustellen war. Die Kondensation des Wasserdampfes war also besonders in der Nacht weiter fortgeschritten, wo im Zimmer eine tiefere Temperatur als am Tage herrschte. Deshalb versuchte ich, künstlich die Umgebungstemperatur zunächst der Glasfäden möglichst tief auch am Tage zu bekommen. Zu dem Zwecke umgab ich einmal das Gefäss, welches die Glasfäden enthielt, mit Eis. Um die dadurch entstandene Wirkung zu untersuchen, entfernte ich nach einigen Stunden das Eis wieder, setzte somit also alle Teile des Apparates wieder der Zimmertemperatur aus. Als ich nach ca. 24 Stunden den Dampfdruck beobachtete, fand ich, dass derselbe bei 15^0 von 6,74 mm, wie er vor der Eiseinpackung herrschte, bis auf 6,47 mm gesunken war. Es hatte sich mithin mehr Wasserdampf in dieser kurzen Zeit auf der Glasoberfläche kondensiert, als sonst bei Zimmertemperatur innerhalb mehrerer Tage. Der nächste Morgen brachte keine Druckänderung, deshalb kühlte ich die Fäden nochmals in derselben Weise, diesmal drei Stunden lang. Nachdem dann während der darauffolgenden Nacht der ganze Apparat wieder ins Temperaturgleichgewicht gelangt war, zeigte am anderen Morgen das Manometer wieder einen tieferen Stand des Quecksilbers an, als am Tage vorher. Die Ablesung ergab für 15^0 einen Druck von 6,18 mm, mithin eine Differenz gegen vorher von wieder ca. 0,3 mm. Da nunmehr der Druck fast auf den konstanten der 4. Wassereinführung, der 6,07 mm betrug, gesunken war, hörte ich jetzt mit der Eiskühlung auf, denn letztere konnte vielleicht auf den weiteren Verlauf der Versuchsreihe störend einwirken. Doch an den drei folgenden Tagen konstatierte ich immer den gleichen Druck, deshalb hielt ich die Kondensation des Dampfes bei dieser Wassereinführung für beendet und liess neu Dampf ein. Nunmehr setzte ich das Gefäss mit den Glasfäden sofort nach jeder Wassereinführung in Eis, und zwar meistens mehrere Stunden lang an einem Tage, am folgenden Morgen wurde dann immer der Dampfdruck festgestellt. In dieser Weise fuhr ich nach jeder Wassereinführung mit der Eiskühlung fort. War dann der reduzierte Druck derselbe geblieben, trotzdem vorher die Glasfäden der Temperatur 0^0 ausgesetzt gewesen waren, so wartete ich dann immer noch 1 bis 2 Tage, ehe ich neu Wasser einführte. Doch innerhalb dieser

Zeit zeigte sich meistens keine Veränderung mehr. Ich fand auf diese Weise, dass der Druck sich nicht mehr merklich änderte, nachdem die Glasfäden im ganzen 20 bis 30 Stunden lang in Eis eingepackt waren; die Kondensation des Wasserdampfes war also erheblich dadurch beschleunigt worden. Dieser letztere Vorgang wird besonders dadurch erreicht, dass der Wasserdampf durch das Eis, welches das Gefäss mit den Glasfäden auf viel niederer Temperatur erhält, als die anderen Teile des Apparates, auf eine einzige Stelle im ganzen System konzentriert wird. Der Dampf wird sich mithin viel leichter kondensieren können, was ohnehin bei einer tiefen Temperatur allein schon geschieht.

Nunmehr habe ich nur die Dampfdrucke aufgezeichnet, nachdem der Adsorptionsprozess nach jeder Wassereinführung vollendet war. Die folgende Tabelle 17 enthält alle Werte von dem Gewicht des kondensierten Wasserdampfes, daselbst sind auch die Resultate, die von den Versuchen ohne Eiskühlung gewonnen waren, zusammengestellt, es sind das die Werte 1—4.

Tab. 17.

Absolutes Gewicht der 50 cm langen Glasfäden: 31,0629 gr,
mithin Oberfläche der Glasfäden = 1,9599 qm,
Apparatoberfläche = 0,0551 „
Gesamtoberfläche des Glases = 2,0150 qm.

Der von den Glasfäden freigelassene Raum bei 0^0 und 10 mm Druck:

$$V_a = 169{,}96 - \frac{31{,}0629}{2{,}4640} = 157{,}35 \text{ ccm.}$$

n	m mgr	p mm Hg	t° C.	p_o mm Hg	W mgr	W(Mittel) mgr	D	w 10^{-6} gr	h 0,001 mm
		3,68	20,0	0,97	6,101				
		3,56	19,5	0,97	6,118				
1	6,6702	3,65	19,9	0,97	6,105	6,1156	—	0,3035	0,003035
		3,48	19,1	0,97	6,130				
		3,52	19,2	0,97	6,124				
		5,70	18,9	1,61	12,454				
		5,28	17,7	1,60	12,516				
2	13,3404	5,36	17,9	1,61	12,504	12,5132	6,3976	0,6210	0,006211
		5,06	17,0	1,61	12,549				
		5,10	17,1	1,61	12,543				

n	m mgr	p mm Hg	t° C.	p_0 mm Hg	W mgr	W(Mittel) mgr	D	w 10^{-6} gr	h 0,001 mm
		5,48	15,0	1,98	19,147				
		5,76	15,8	1,97	19,104				
3	20,0106	5,80	15,9	1,97	19,099	19,1110	6,5978	0,9484	0,009486
		5,72	15,7	1,97	19,111				
		5,84	16,0	1,98	19,093				
		7,20	17,7	2,19	25,555				
		7,16	17,6	2,19	25,569				
4	26,6808	6,68	16,5	2,19	25,633	25,6031	6,4924	1,2706	0,012708
		6,64	16,4	2,19	25,639				
		6,76	16,7	2,19	35,621				
		5,38	12,9	2,22	32,497				
		5,74	13,9	2,22	32,443				
5	33,3510	5,68	13,7	2,23	32,452	32,4760	6,8726	1,6117	0,016119
		5,34	12,8	2,22	32,503				
		5,46	13,1	2,23	32,485				
		5,26	12,8	2,19	39,186				
		5,40	13,2	2,19	39,165				
6	40,0212	5,37	13,1	2,19	39,169	39,1708	6,6948	1,9439	0,019441
		5,47	13,4	2,19	39,154				
		5,30	12,9	2,19	39,180				
		5,78	14,6	2,14	45,779				
		5,72	14,4	2,14	45,788				
7	46,6914	5,68	14,3	2,14	45,794	45,7784	6,6076	2,2718	0,022721
		6,32	16,0	2,14	45,698				
		5,42	13,6	2,14	45,833				
		5,80	13,8	2,26	52,444				
		6,10	14,6	2,26	52,399				
8	53,3616	6,07	14,5	2,26	52,403	52,4274	6,6490	2,6018	0,026021
		5,84	13,9	2,26	52,438				
		5,74	13,6	2,27	52,453				
		6,36	14,2	2,41	59,026				
		6,32	14,1	2,41	59,032				
9	60,0318	6,00	13,3	2,41	59,080	59,0440	6,6166	2,9302	0,029305
		6,28	14,0	2,42	59,038				
		6,24	13,9	2,41	59,044				

Wir haben also durch die Versuche mit Thüringer Glas II folgende Resultate erhalten:

Nach jeder Wassereinführung steigen zunächst die reduzierten Drucke (p_0) bis zu einem Wert, wo die grösste Menge Wasserdampf kondensiert wird von allen eingelassenen Wassermassen ($D_5 = 6{,}87$). Danach ist bei weiteren Wassereinführungen ein geringes Fallen des Druckes festzustellen, der dann aber

darauf wieder steigt. Der Verlauf der Kondensation ist in der bezüglichen Kurve auf Tafel 5 graphisch dargestellt, und zwar für die Drucke bei 15°. Es ist hier mithin dieselbe Erscheinung beim Adsorptionsprozess zu konstatieren, die Trouton bei seinen Versuchen mit Glaswolle beobachtet hat. Jedoch weicht die Form der Kurve von den bei Trouton in Fig. 2 und 6 [1]) gezeichneten insofern etwas ab, als das dritte Kurvenstück — denn drei Teile der Kurven sind deutlich zu unterscheiden — bei meiner Darstellung nicht gleich so schnell ansteigt, sondern nach dem Kurvenfall ganz allmählich in die Höhe geht. Da ich bei der besseren Glassorte, dem Gehlberger Glas, ungefähr bei halbem Sättigungsdruck kein Fallen, sondern ein ganz geringes Steigen des Druckes feststellen konnte, so ist der vorher gezogene Schluss bestätigt, dass nämlich der Verlauf der Kondensation abhängt von der Beschaffenheit des adsorbierenden Glases. Ferner findet bei den besseren Glassorten eine schnelle und ziemlich regelmässige Kondensation statt, dieselbe ist bei schlechteren Gläsern anfangs etwas lebhaft, geht dann aber bei weiterer Wasserzuführung sehr langsam vorwärts. Doch kann die Adsorption des Wasserdampfes erheblich beschleunigt werden, wenn die Glasfäden einer Temperatur von 0° ausgesetzt werden.

Die Höhen der Wasserschicht (h) sind ungefähr dieselben wie diejenigen, welche für die anderen Glassorten in den Tabellen 9 und 12 angegeben sind.

VI.
Diskussion der Resultate.

Bei den Untersuchungen über die Kondensation des Wasserdampfes an der Oberfläche verschiedener Glassorten habe ich überall drei verschiedene Stadien des Adsorptionsprozesses feststellen können. Will man nun diese noch näher betrachten, so

[1]) cf. Proc. Roy. Soc. (A) vol. 79 pag. 383. 1907.

braucht man nur die von jeder Glassorte pro qcm adsorbierten Wasserdampfmengen als Abszissen, die zugehörigen Drucke als Ordinaten in ein rechtwinkliges Koordinatensystem einzutragen. Es entstehen auf diese Weise ganz ähnliche Kurven, wie sie Hoitsema [1]) bei seinen Untersuchungen über „Palladium und Wasserstoff" erhalten hat. Die für Gehlberger Glas auf Tafel 6 gezeichnete Kurve, welche für eine bestimmte Temperatur die bei verschiedenen Drucken adsorbierten Wasserdampfmengen darstellt, besteht ganz deutlich aus drei verschiedenen Teilen. Danach nimmt der Druck zuerst ziemlich schnell mit wachsendem Gehalt von adsorbiertem Wasserdampf zu. Darauf kommt eine Periode, wo der Druck nur sehr wenig steigt, bei Zunahme der Dampfkondensation auf dem Glase. Schliesslich wächst dann der Druck wieder mehr bei weiterer Dampfaufnahme. Hoitsema hat nun in der oben zitierten Arbeit für das Gleichgewicht zwischen einem festen Körper und einem Gase auf Grund der Gibbsschen Phasenregel den Verlauf des Druckes bei konstanter Temperatur als Funktion der Menge des aufgenommenen Gases theoretisch behandelt und danach die Ergebnisse seiner experimentellen Untersuchungen erklärt. Er vergleicht seine Resultate besonders mit dem Fall, wo das Gas mit dem festen Körper eine feste Lösung bildet, die über eine gewisse Konzentration c_1 hinaus sich entmischt unter Bildung einer zweiten konzentrierteren Lösung c_2. Hiernach muss der Druck zuerst von Null ab steigen, bis das Gas zur Konzentration c_1 gelöst ist. Bei weiterer Gasaufnahme bildet sich dann eine zweite Lösung mit der Konzentration c_2. Während dieser Umwandlung der ersten Lösung in die zweite muss der Druck konstant bleiben. Danach wird bei weiterer Gasaufnahme von c_2 der Druck wieder zunehmen. Wir erhalten auf diese Weise eine Kurve, die aus drei scharf begrenzten Stücken besteht, einem anfangs ansteigenden, dann einem horizontalen in der Mitte und schliesslich einem zweiten steigenden Teil. Wenn wir jetzt diese Betrachtung anwenden zunächst zur Erklärung des Verlaufes der Kurve bei Berührung von Wasserdampf und Gehlberger Glas, so können wir lediglich auf Grund der Gibbsschen Phasenregel und ohne irgend welche weitere Annahme den ersten steigenden Kurventeil, wie auch

[1]) Zeitschrift für phys. Chemie Bd. 17 pag. 1. 1895.

Hoitsema meint, nur als eine stetige Adsorption auffassen. Denn kommt das Glas in Berührung mit dem Wasserdampf, so haben wir ein System von zwei Komponenten. Nach der Phasenregel können nun höchstens vier Phasen auftreten. In unserem Falle hier sind offenbar nur zwei vorhanden, eine feste und eine gasförmige Phase. Wenn nun nach jeder neuen Wasserzuführung der Dampfdruck wächst, wie das beim ersten Kurventeil der Fall ist, so ist dies ein Zeichen dafür, dass fortwährend zwei Phasen anwesend sind. Dabei besteht dann nur eine feste Phase mit veränderlicher Zusammensetzung, je nach dem Druck. Es findet also eine regelmässige Wasserdampfadsorption an dem Glase statt.

Allmählich geht jedoch nach gewissen Wasserdampfgehalten im Glase die Druckkurve in einen Teil über, wo dieselbe fast horizontal verläuft und nur ein ganz geringes Ansteigen aufzuweisen hat. Es fragt sich nun, wie dieser eigentümliche Verlauf zu erklären ist. Da der Druck nur sehr wenig steigt, so haben wir es höchstwahrscheinlich mit der Bildung einer neuen festen Lösung zu tun, die neben der ersten solange besteht, bis der Druck wieder mehr wächst. Streng genommen müsste allerdings nach der Phasenregel während dieser Umwandlung die Kurve parallel zur Konzentrationsachse verlaufen, der Druck also konstant bleiben, jedoch ist die Richtung der Kurve in der Mitte ganz verschieden von der im ersten Teil, und ausserdem weicht diese nur ganz wenig von der Horizontale ab, so dass diese Erscheinung sicherlich einen besonderen Grund haben muss. Tritt nun bei den mittleren Gehalten an Wasserdampf in dem Glase ein Entmischungsvorgang ein, so kann dieser nur darin bestehen, dass an der Glasoberfläche sich irgend eine Lösung bildet. Es können vielleicht durch die Einwirkung des Wassers auf das Glas je nach Zusammensetzung des letzteren die Hydrate $NaOH + 2\,H_2O$, $2\,(NaOH) + 7\,H_2O$, $Na_2O_2 + 8\,H_2O$ oder $KOH + 2\,H_2O$ auftreten, wodurch dann eine zweite feste Lösung entstände. Doch scheint dabei H_2O zu überwiegen, da der Druck fortwährend steigt. Ist dann dieser Entmischungsvorgang beendet, so ist die Zahl der Phasen wieder um eine vermindert, der Druck bleibt deshalb nicht mehr fast konstant, sondern steigt wieder mehr, indem die neue feste Lösung ihren Wasserdampfgehalt vermehrt.

Auf diese Weise entsteht dann das dritte Kurvenstück, das ganz ähnlich verläuft wie der erste Teil, nämlich stark ansteigend.

Ein etwas anderer Verlauf der Druckkurve ist nun bei der Berührung des Wasserdampfes mit dem schlechteren, mittleren Thüringer Glas II [1]) zu konstatieren. Anfangs steigt hier der Druck ebenfalls, wobei eine bestimmte Wasserdampfmenge vom Glase aufgenommen wird. Mithin haben wir wieder ebenso wie bei der Kurve für Gehlberger Glas beim ersten steigenden Kurventeil die Erscheinung einer stetigen Adsorption. Dann aber kommt allmählich eine Periode, wo der Druck zu fallen beginnt bis zu einem gewissen Minimum, um dann noch einmal zu steigen. Wir können also wieder deutlich drei allmählich ineinander verlaufende Kurvenstücke unterscheiden, haben ausserdem ebenfalls ein Abweichen von der Horizontale in der Mitte, dieses Mal aber nach der anderen Seite. Trotz alledem kann man wohl auch hier den Druck als fast konstant bleibend bezeichnen und wieder annehmen, dass wir es mit einer Bildung von einer zweiten festen Lösung zu tun haben, solange die Kurve fällt. Diese Ansicht wird sicherlich noch bestärkt durch den Umstand, dass das Thüringer Glas II eine mittlere Sorte darstellt. Die Oberfläche davon wird sich infolgedessen nach bestimmten Wasserdampfgehalten in weit grösserem Masse irgendwie verändern, als dies beim Gehlberger Glas der Fall war. Die chemischen Verbindungen, welche dabei auftreten, werden ähnlich den oben erwähnten sein, vielleicht in etwas anderer Zusammensetzung, da das Glas ein anderes ist. Genaues lässt sich darüber unter den gemachten Voraussetzungen überhaupt nicht bestimmen. Dass nun in der Mitte der Kurve kein völlig horizontales, sondern ein nur wenig fallendes Stück erhalten ist, kann in dem ganzen Verlauf des Versuches seinen Grund haben. Vielleicht werden nicht alle Glasfäden zu gleicher Zeit von dem Wasserdampf getroffen, denn dieselben liegen an manchen Stellen ziemlich dicht aneinander, so dass das Gas nur schwer und unregelmässig durch die Zwischenräume hindurchdringen kann. Oder auch ist die Beschaffenheit der Glasoberfläche nicht überall die gleiche, infolgedessen findet dann auch die Wasserdampfaufnahme oder

[1]) cf. Figur auf Tafel 7.

Zersetzung hier und da bei irgend einem Druck mehr oder weniger statt.

Aus dieser Diskussion der erhaltenen Beobachtungsresultate ist jetzt wohl so viel zu ersehen, dass die Kurve, welche für konstante Temperatur den Wasserdampfdruck als Funktion der durch Glas adsorbierten Wassermenge angibt, in der Mitte die Neigung hat, sich einer horizontalen, der Konzentrationsachse parallelen Linie zu nähern und dass eine solche bei der Adsorption von Wasserdampf durch Glas zum Wesen der Erscheinung gehört. Für verschiedene Glassorten wird es nicht völlig gleichverlaufende Kurven geben, im allgemeinen werden dieselben jedoch den nämlichen Charakter beibehalten. Von der Beschaffenheit des Glases wird es besonders abhängen, ob die Wasserdampfdruckkurve mehr oder minder entweder nach oben oder nach unten von der Horizontale abweicht. Das eigentümliche Mittelstück bei allen Kurven deutet jedenfalls darauf hin, dass an der Glasoberfläche irgend eine chemische Veränderung stattfindet. Mithin wird die Adsorption von Wasserdampf an Glas besonders darauf beruhen, dass sich an der Oberfläche freies Alkali oder ähnliche chemische Verbindungen bilden.

VII.

Zusammenfassung.

1. Untersucht wurde die Adsorption von Wasserdampf an verschiedenen Glassorten.

2. Auf guten, wie auf schlechten Gläsern findet eine merkliche Kondensation des Wasserdampfes statt; dieselbe ist besonders stark bei ungefähr halbem Sättigungsdruck.

3. Die Adsorption ist nach jeder neuen Wassereinführung bei guten Glassorten viel schneller beendet als bei schlechten.

4. Dieselbe geht bei letzteren besonders langsam vorwärts, wenn schon etwas Wasserdampf auf der Oberfläche kondensiert ist.

5. Doch kann der Adsorptionsprozess auch bei schlechten Glassorten erheblich beschleunigt werden, wenn dieselben der Temperatur des schmelzenden Eises ausgesetzt werden.

6. Die Dicken der Wasserschicht sind ermittelt und mit denen von Warburg und Ihmori gleicher Grössenordnung gefunden.

7. Der Verlauf des Druckes bei konstanter Temperatur als Funktion des auf der Oberfläche kondensierten Wasserdampfes stellt Kurven dar, die ähnlich sind denjenigen, welche Hoitsema bei Palladium und Wasserstoff erhalten hat.

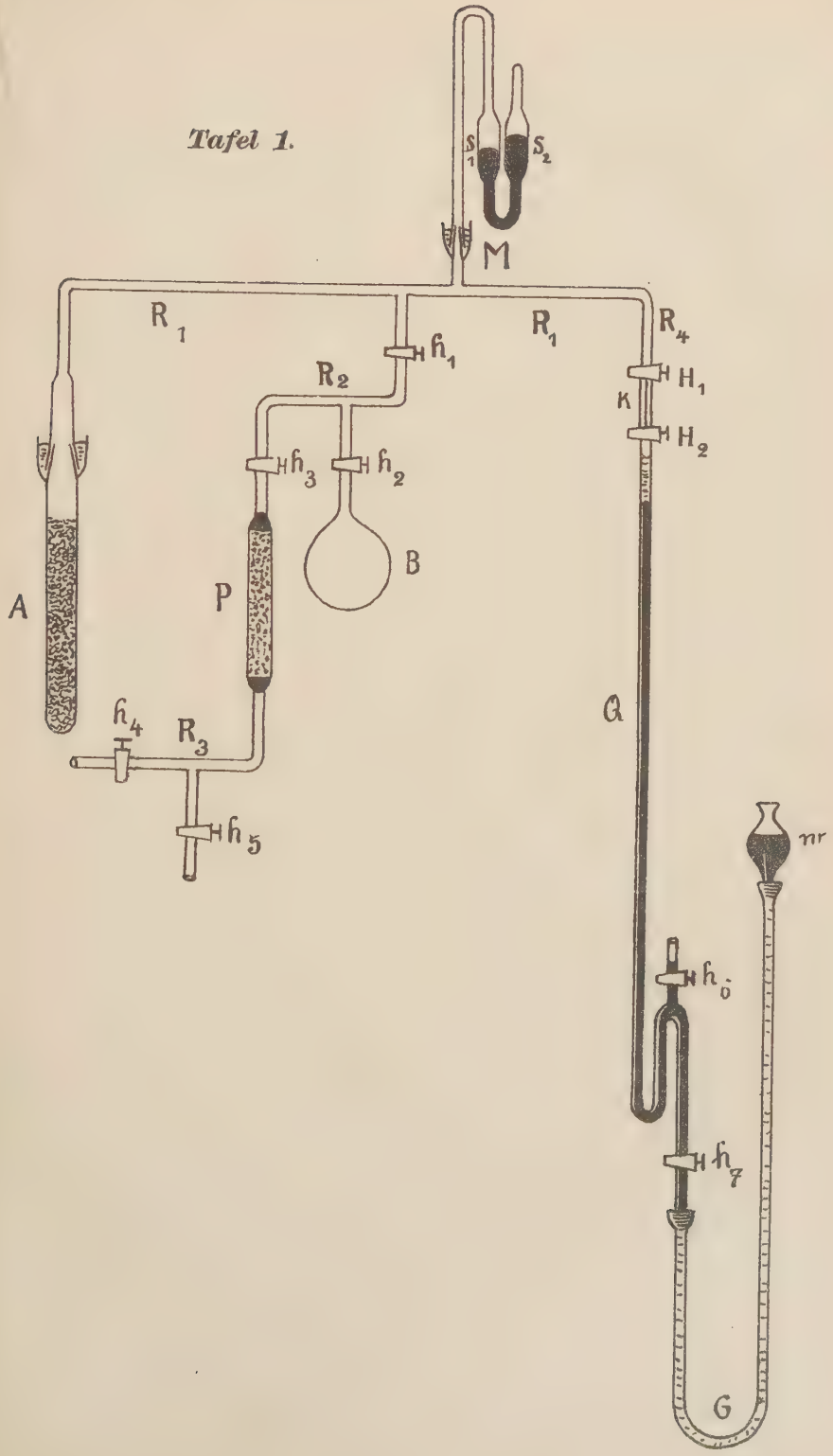
8. Die Druckkurven bestehen alle aus drei Teilen, von diesen sind überall zwei ziemlich stark ansteigend. Dagegen das Mittelstück der Kurve ist beim Gehlberger Glas ein wenig von der Horizontale abweichend nach oben gerichtet, beim Thüringer Glas II fällt der Druck bei den mittleren Gehalten von Wasserdampf in dem Glase.

9. Auf Grund der Gibbsschen Phasenregel sind die stark ansteigenden Kurvenstücke ein Zeichen dafür, dass nur eine feste Phase anwesend ist, während der nur wenig ansteigende sowohl, als auch der fallende mittlere Teil der Kurve auf die Bildung einer zweiten festen Phase hindeutet.

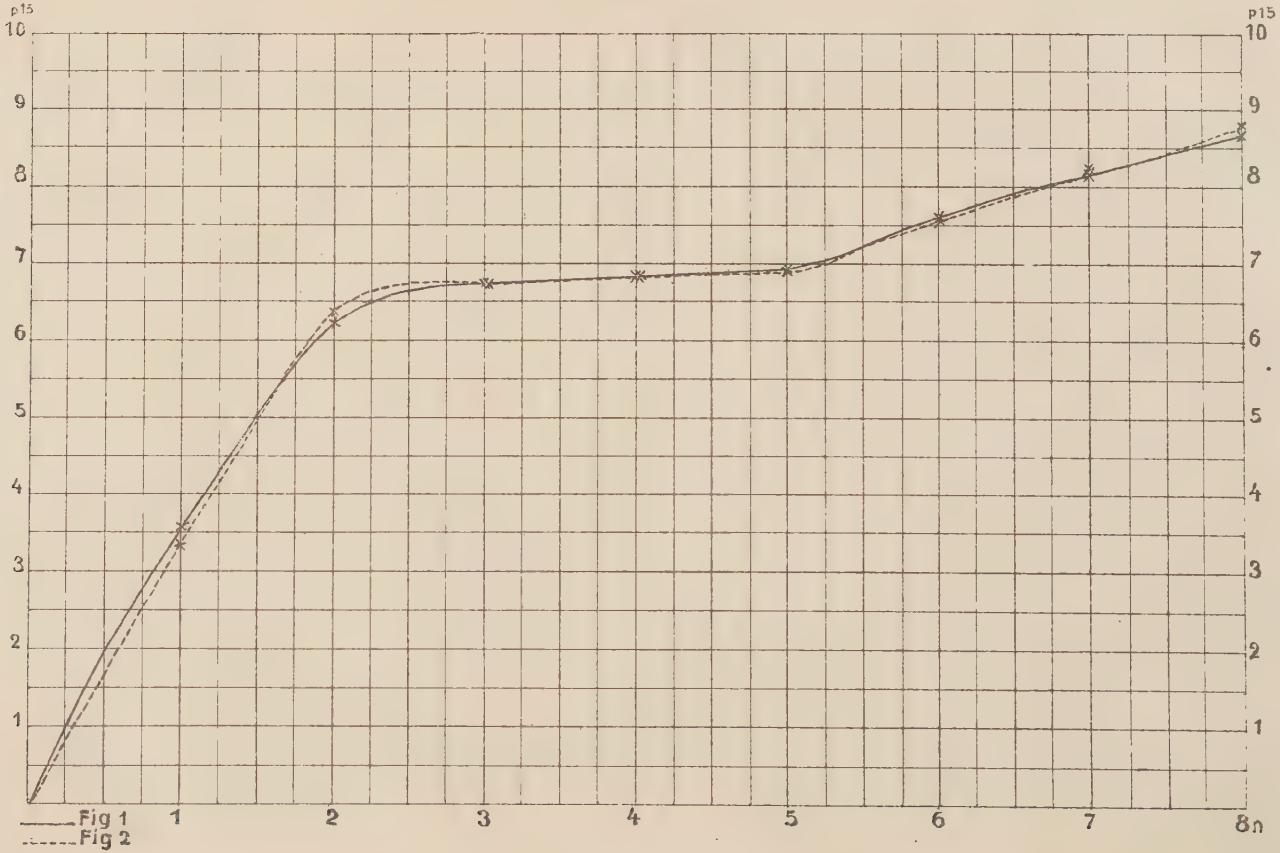
10. Die Adsorption von Wasserdampf an Glas hängt mit chemischen Veränderungen zusammen.

Zum Schlusse sei es mir auch an dieser Stelle gestattet, meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dorn, für die freundliche Anregung zu dieser Arbeit und die stete liebenswürdige Unterstützung bei der Ausführung derselben meinen ergebensten Dank auszusprechen.

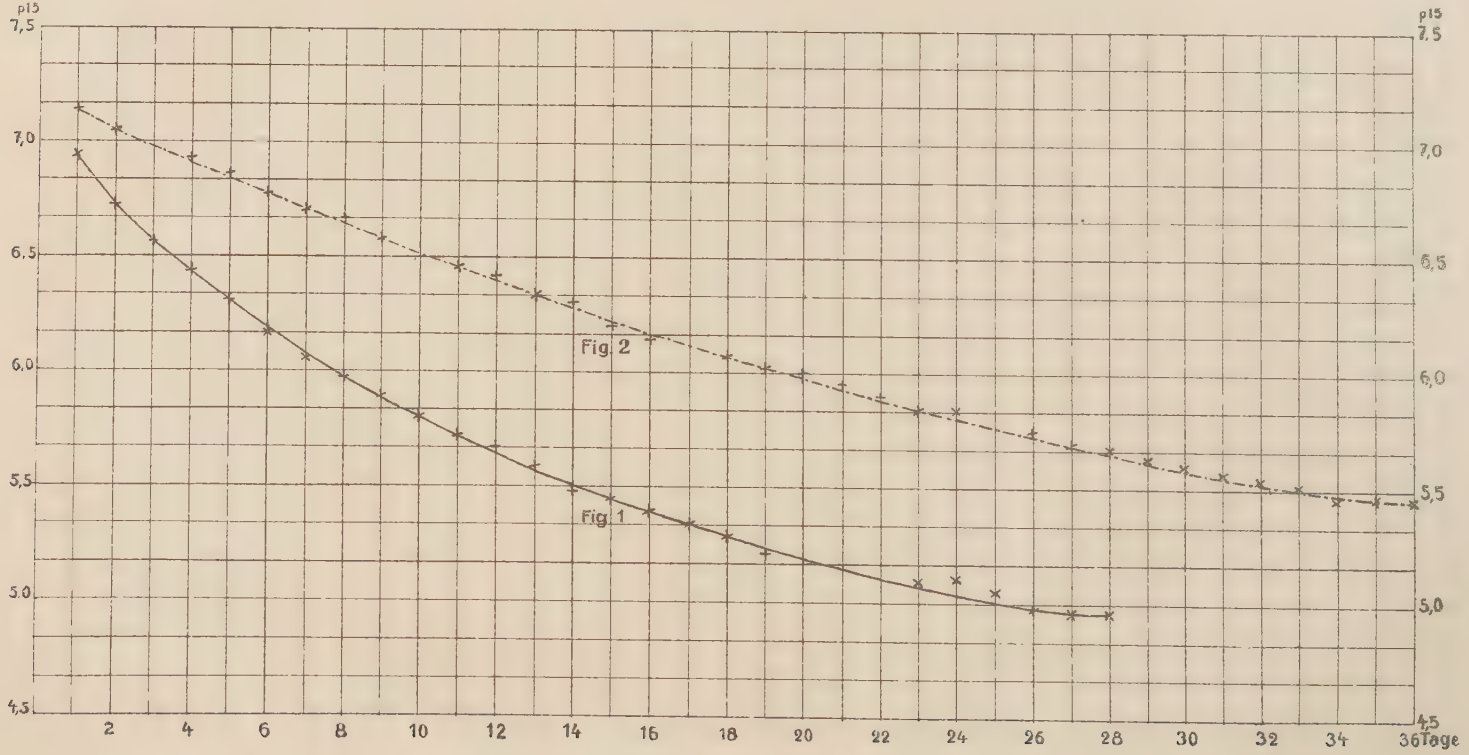
Tafel 1.



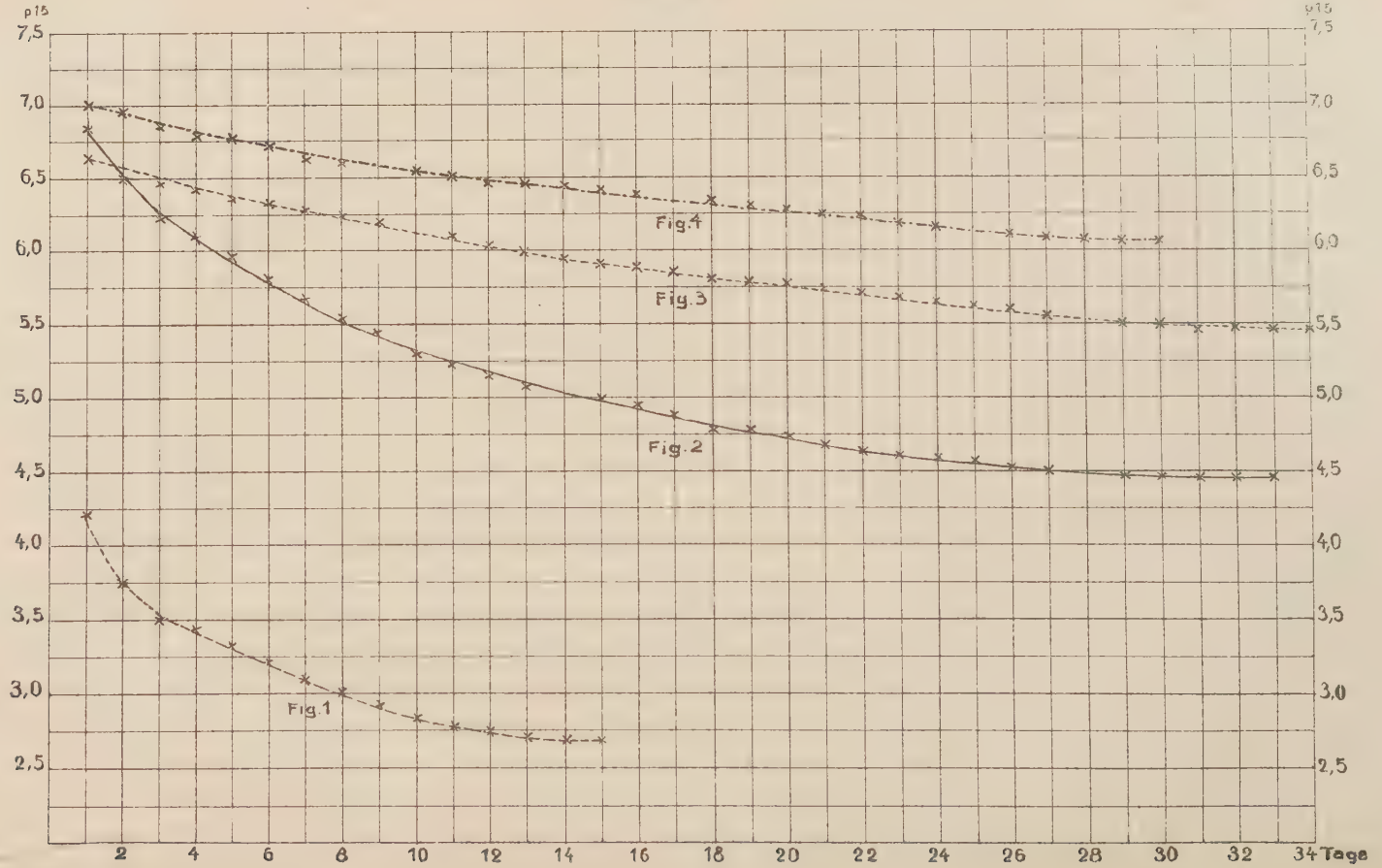
Tafel 2.



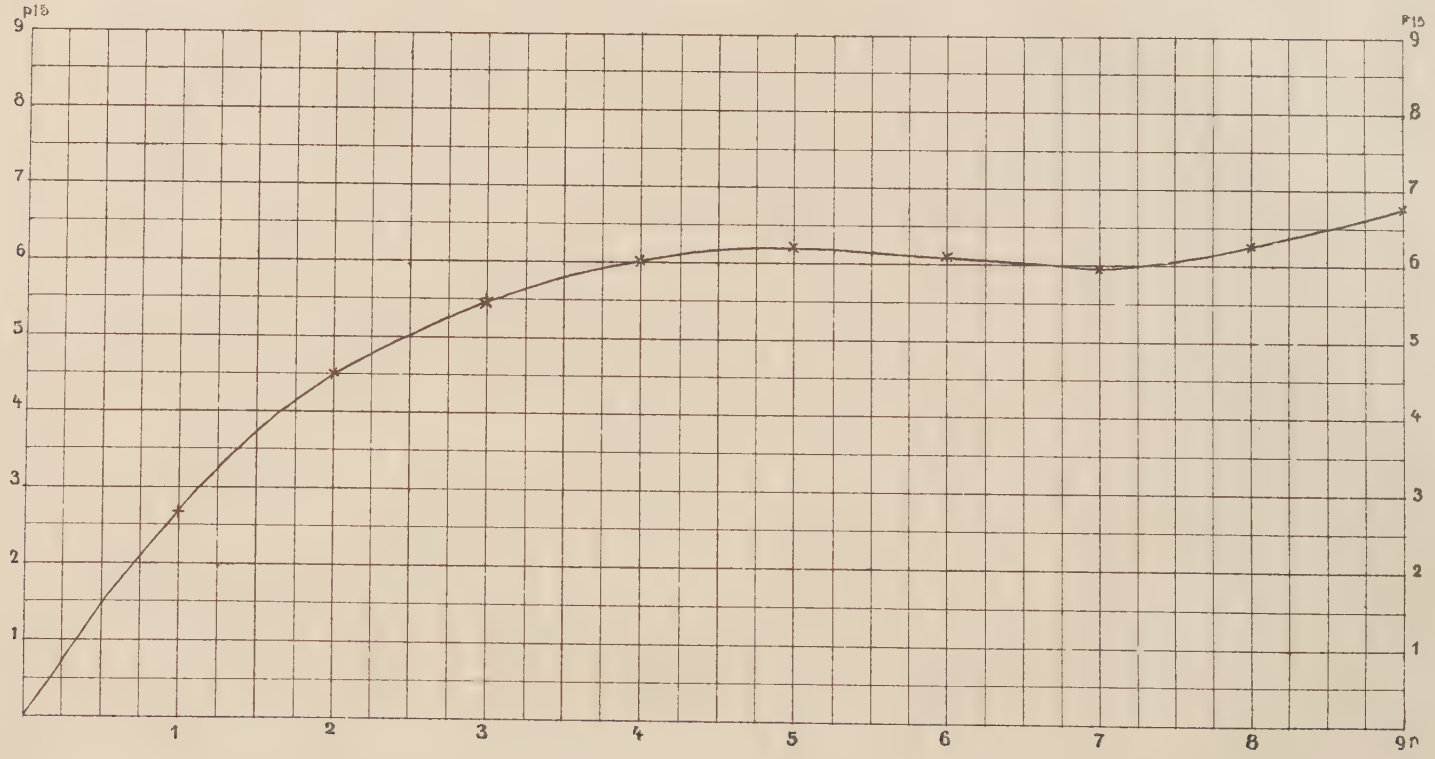
Tafel 3.


p15
7,5
7,0
6,5
6,0
5,5
5,0
4,5
Fig. 2
Fig. 1
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34
36
Tage

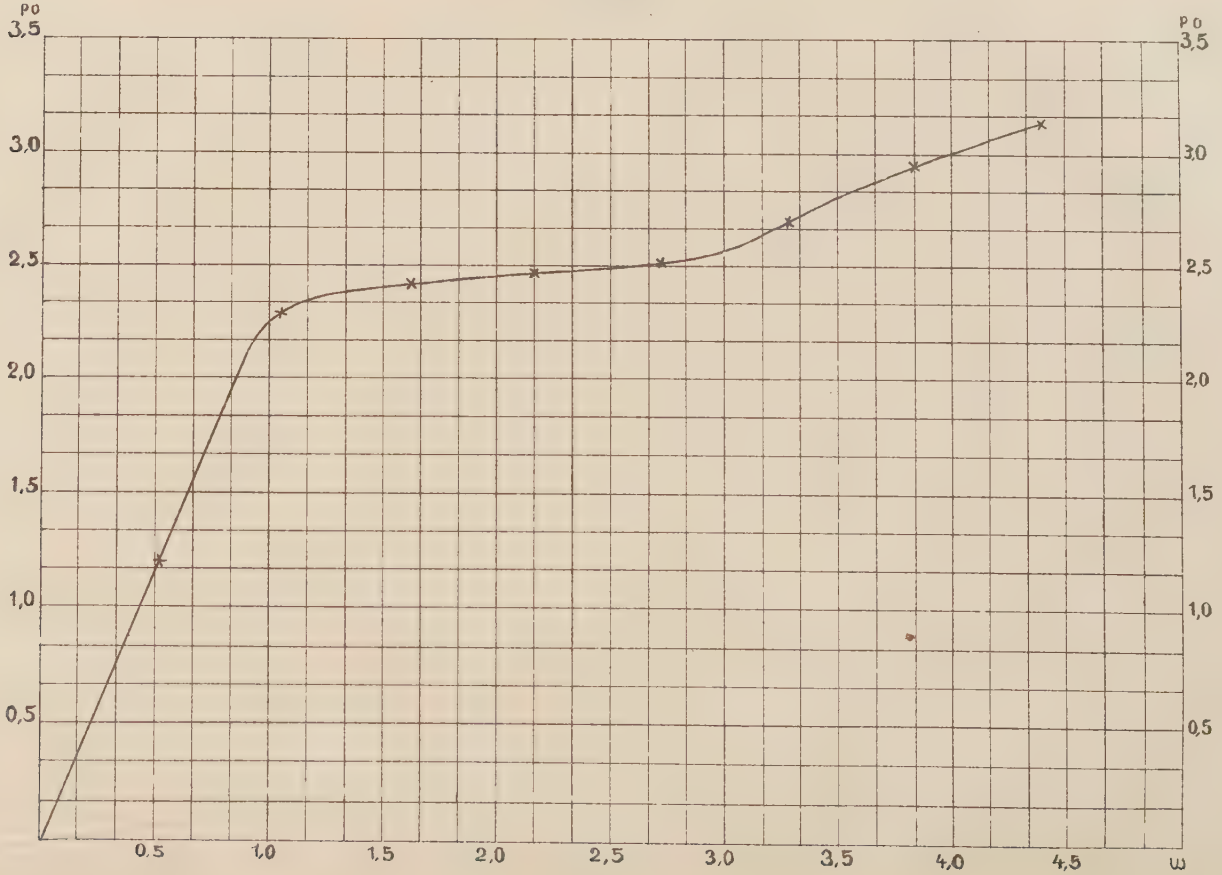
Tafel 4.


pH
7,5
7,0
6,5
6,0
5,5
5,0
4,5
4,0
3,5
3,0
2,5
Fig.4
Fig.3
Fig.2
Fig.1
2
4
6
8
10
12
14
16
18
20
22
24
26
28
30
32
34 Tage

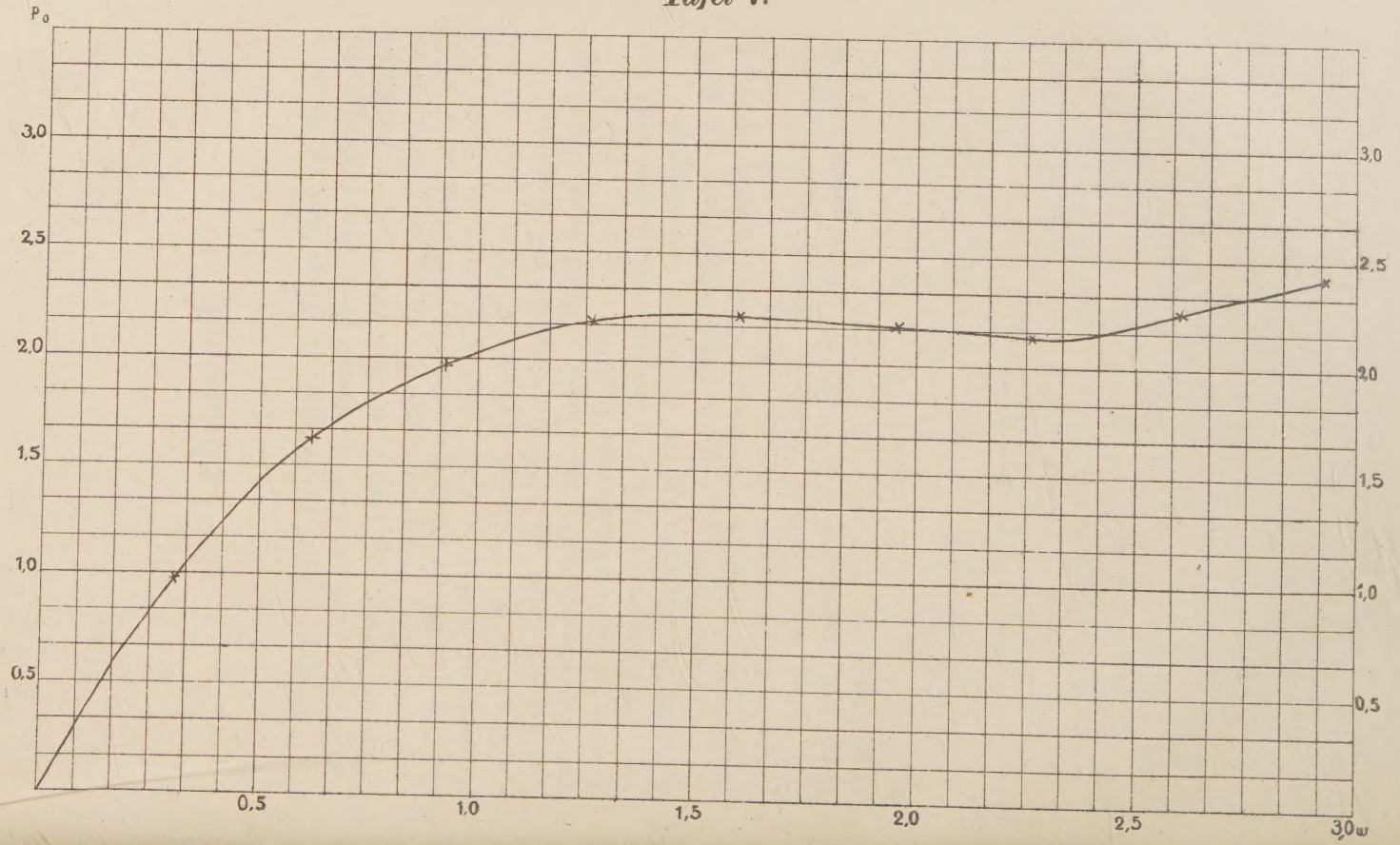
Tafel 5.



Tafel 6.



Tafel 7.



Lebenslauf.

Geboren bin ich, Erich Mohr, zu Wittgendorf (Kreis Zeitz) am 9. Juni 1884 als Sohn des Pastors Hugo Mohr (†) und dessen Ehefrau, Agnes geb. Bahrs. Ich bin evangelischer Konfession und preussischer Staatsangehörigkeit. Meine Schulbildung erhielt ich auf dem Melanchthon-Gymnasium zu Wittenberg, dem Stadt-Gymnasium zu Halle a. S. und dem König Wilhelms-Gymnasium zu Höxter a. W. Letzteres verliess ich Ostern 1904 mit dem Zeugnis der Reife, um mich dem Studium der Mathematik und der Naturwissenschaften zu widmen. Meine ganze Studienzeit brachte ich an der Universität Halle zu.

Teilgenommen habe ich an den Vorlesungen, Seminarien und Übungen der folgenden Herren Professoren und Dozenten:

Brandes, Busse (†), Cantor, Dorn, Ebbinghaus (†), Eberhard, Fries, Grenacher, Gutzmer, Klebs, Küster, Schwarz, Taschenberg, Vaihinger, Wangerin, Wüst.

Allen diesen meinen verehrten Lehrern, besonders aber Herrn Geh. Reg.-Rat Prof. Dr. Dorn bin ich zu grossem Danke verpflichtet.